RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 1° settembre 1907.

Zoologia. — *Riassunto delle ricerche sulle fillossere e in particolare su quella della vite, eseguite nel R. Osservatorio antifillosserico di Fauglia fino all'agosto 1907, per incarico del Ministero d'agricoltura, dal prof.* B. Grassi (*direttore*) *e dalla dott.* Anna Foà (*assistente*). Nota del Socio B. Grassi.

In seguito ai voti ripetuti dei Congressi agricoli e della Commissione consultiva per la fillossera, il Ministero d'agricoltura istituiva un Osservatorio antifillosserico a Fauglia (Pisa) e in mancanza d'altro personale, noi ci decidevamo a sacrificare per alcuni anni le nostre ferie universitarie per dedicarle ad un argomento che, per quanto studiato all'estero ed anche in Italia dal benemerito prof. Franceschini, è tutt'altro che esaurito.

Ciò che a nostro avviso restava a fare dal lato zoologico, che è quello appunto di cui ci occupiamo (la parte botanica fu affidata, sotto la direzione del prof. Cuboni, al dott. Petri, i cui interessanti resultati sono in via di pubblicazione) presentava non lievi difficoltà e appunto perciò occorse una non breve preparazione, per procurarci il materiale necessario agli esperimenti.

Il nostro lavoro non è ancora compiuto e dovrà venire continuato anche l'anno venturo; abbiamo però già raccolto una serie di fatti che crediamo di dover rendere di pubblica ragione. Qui li accenniamo sommariamente, riserbando ad una estesa Relazione i particolari e le illustrazioni.

A) Osservazioni sulla fillossera della vite.

1. *Come procede il ciclo evolutivo della fillossera sulle colline pisane.*

Com'era da aspettarsi, il ciclo evolutivo della fillossera sulle colline pisane è eguale a quello che è stato osservato in Francia e confermato in Germania, nonchè nel nord d'Italia dal Franceschini. Riscontrasi soltanto una piccola modificazione(1) che consiste nella grande scarsezza delle ninfe e conseguentemente anche delle alate, nelle vigne di viti europee.

Non bisogna però dare alla parola scarsezza un valore assoluto. Mentre per es. in alcune località dell'Italia settentrionale, in un'ora di lavoro ad epoca opportuna, un individuo può raccogliere un centinaio di ninfe, qui nelle stesse condizioni potrà trovarne due e forse anche meno. Mentre nell'Italia settentrionale, esponendo convenientemente lastre di vetro spalmate di glicerina (metodo Franceschini), si possono ogni giorno raccogliere su ognuna, alcune e magari decine di alate, a Fauglia con più di una cinquantina di lastre si arriva solo a catturarne giornalmente pochissime, e non sempre. Ma se si tien calcolo della grande estensione della zona pisana fillosserata, non v'ha dubbio che anche qui la cifra totale delle alate che si sviluppano ogni anno deve essere molto ingente, benchè la ricerca di esse sotto la pagina inferiore delle foglie, che è la loro sede prediletta, riesca quasi sempre infruttuosa, come pure è riuscita l'anno scorso infruttuosa, in aperta campagna, la ricerca dei sessuati e dell'uovo d'inverno.

Queste nostre osservazioni sono state già ripetute per tre anni consecutivi, sempre con gli stessi risultati: ad esse l'anno scorso ha preso grande parte anche il dott. Remo Grandori (allora laureando), il quale attualmente continua le ricerche in Sicilia, come diremo più avanti.

Le indagini vennero estese alle differenti sorta di terreno, ai luoghi alti, bassi, secchi, umidi, molto e poco concimati, ecc., insomma nelle più svariate condizioni, e il resultato fu sempre eguale, eccettuata una limitata località di Fauglia, che certamente non sarà unica in tutti i colli pisani, ma che finora per noi rimane tale. Quivi sulle radici di certe viti europee, nel 1906, non ostante che la stagione fosse già troppo avanzata, si trovavano le ninfe se non tanto numerose quanto in Lombardia, certamente molto abbondanti rispetto alla esigua quantità, che se ne riscontra nelle altre parti della regione pisana.

Questa eccezione diventa regola in molti punti e forse dovunque, sulle viti americane in determinate condizioni. Già l'anno scorso, accanto alle or dette viti europee ve n'era qualcuna a piede americano (di pochissimi anni d'età) con ninfe del pari piuttosto numerose. Quest'anno poi, durante il luglio

(1) Essa si verifica certamente in molte altri parti dell'Italia media e meridionale e anche in certi punti dell'Italia settentrionale.

e la prima decade d'agosto, sulle radici di giovani *Riparia* × *rupestris* 3309, *Riparia grand glabre* e *Rupestris du Lot* di un piccolo appezzamento della suddetta località (il quale era sfuggito l'anno scorso alle nostre indagini), le nodosità, che si riscontravano abbondantissime, erano ricoperte di ninfe, in quantità strabocchevole, quale non avevamo mai veduta nemmeno in Lombardia, ma solo in laboratorio, nei vasi da esperimento. Attualmente le nodosità sono in gran parte già disseccate, e le ninfe quindi diminuite, ma quelle tuttora vegete ne presentano sempre moltissime. Sotto le foglie delle stesse viti era ed è facile trovare le alate, le uova relative, i maschi e le femmine, fatto finora per noi unico in Toscana. È notevole che in questo appezzamento tutte (e sole!) le *Riparia* × *rupestris* 3309 (quaranta piante) quest'anno furono fin dal principio della stagione invase da galle fillosseriche. Evidentemente perciò nel 1906 dovettero esservi depositate molte uova d'inverno.

Questo fatto dimostra che, com'era da aspettarsi dopo la accertata presenza delle ninfe e delle alate, nonchè dei maschi e delle femmine ecc., nei colli Pisani non mancano neppure le galle, di cui finora non è stata fatta ricerca apposita ed estesa (1).

Nel 1906, a stagione avanzata, abbiamo potuto stabilire che anche le barbatelle di *Clinton* e di *Rupestris du Lot* prodotte nel 1905, trapiantate in vasi nella primavera 1906 avevano su tutte le nodosità, che erano abbondanti, molte ninfe, mentre le nostrali, tenute nelle stesse condizioni, nonostante le molte nodosità, ne avevano un numero minimo. Questa osservazione nell'anno corrente è stata ripetuta e confermata, oltre che sulle *Clinton* e sulle *Rupestris du Lot*, su altre sorta di viti americane. Possiamo anzi dire, in seguito alle ricerche di quest'anno che quasi tutte le viti americane piantate da due, tre, o quattro anni e ben fillosserate — quali non si trovano che piuttosto di raro — presentarono più o meno numerose ninfe.

Già i fatti osservati l'anno scorso dovevano farci escludere la nostra primitiva supposizione che vi fosse un rapporto diretto tra la scarsezza delle ninfe e la siccità che in questo paese si fa ogni anno sentire. Possiamo aggiungere che in una parte di una vigna fillosserata e ben concimata, da questa primavera in poi, innaffiata periodicamente, si svilupparono moltissime nodosità veramente belle, ma il numero delle ninfe non è aumentato. Anche in molte barbatelle di viti nostrali piantate nella stessa vigna, del pari abbondantemente concimate e innaffiate, le nodosità sono molto abbondanti, ma le ninfe mancano, mentre queste si riscontrano abbastanza numerose sulle *Rupestris*

(1) Omai ci siamo fatti un'idea chiara del motivo principale che regola l'abbondanza o meno delle galle. Esse difettano ove difettano le viti americane piantate da due, tre o quattro anni, fillosserate e quelle suscettibili di galle (notando a questo riguardo che certe sorta di viti in alcune località vanno molto soggette a galle, mentre in altre non ne portano); si capisce quindi come, in rapporto a queste circostanze, le galle possono comparire o presentarsi abbondanti in luoghi ove prima mancavano od erano scarse.

du Lot in eguali condizioni. Lo stesso fenomeno si ripete anche nelle numerose viti nostrali che teniamo in vaso; qualche ninfa esiste, ma isolata.

Abbiamo ripetute colle viti nostrali le esperienze di Morgan e di Keller, riguardanti l'influenza del nutrimento insufficiente sulla produzione delle alate. Neanche con questo mezzo siamo riusciti ad aumentarne notevolmente il numero. Quelle che si svilupparono, erano piccole.

Già l'anno scorso, servendoci del metodo delle campane che avevamo veduto usato con tanto successo dal prof. Franceschini, siamo arrivati a stabilire la chiusura annuale del ciclo della fillossera, colla formazione dell'uovo d'inverno.

Quest'anno disponiamo di un materiale che certamente ci permetterà di avere nella serra e nelle stanze dell'Osservatorio tutte quelle uova d'inverno che ci saranno necessarie.

Non v'ha dubbio che le cosidette uova d'inverno, che più propriamente dovrebbero chiamarsi uova durature, si possono produrre già in luglio. Noi siamo d'avviso che anche queste uova non possano svilupparsi prima della primavera ventura. Purtroppo quest'anno il materiale non è stato sufficiente per una osservazione diretta del fatto; ci soccorre però un forte argomento d'analogia (fillossera del cerro, v. più avanti).

Le nostre osservazioni per ora confermano che ciascuna alata deposita uova di una sola sorta, o di maschio o di femmina.

Si è ripetutamente parlato di due sorta di alate, sessupare (gamogenetiche) e migranti. Dopo di aver confermato che veramente queste due sorta di alate esistono per la *Ph. quercus* (v. più avanti), anche noi eravamo inclinati a credere che lo stesso fatto si dovesse ripetere per la fillossera della vite. Abbiamo anche noi osservato, come tanti altri, che le dimensioni delle ninfe e delle alate variano entro limiti molto estesi, e in alcune possono perfino essere quasi doppie che in altre; senonchè esistono tutti i gradi intermedî e manca, o almeno noi non troviamo alcun carattere che ci permetta di distinguerne due o più sorta. La presenza di un preteso organo di senso, che altri ha creduto di riscontrare solo in certi individui, deve ritenersi un errore di osservazione.

Il fatto importante da noi verificato, che ci conduce ad escludere l'esistenza di forme migranti, è il seguente: a differenza di quanto si verifica per la *Ph. quercus*, e analogamente a quanto avviene per la *Ph. corticalis* (v. più avanti), le alate, in qualunque stagione producono uova di sessuati.

Anche noi abbiamo accertato negli esperimenti di laboratorio che molte alate morivano senza aver deposto le uova; le avevano però sempre nell'addome.

Quanto alle forme ibernanti è da notare che a Fauglia non si sono mai presentate nè tanto oscure nè tanto appiattite, come furono osservate altrove. Le uova si trovarono fin verso la metà di gennaio (1907), circostanza da tener presente nei tentativi di cura.

Man mano che l'inverno avanzava, la moltiplicazione della fillossera si rallentava. Vi fu un tempo in cui trovavamo soltanto neonati e uova, il che per un momento ci fece supporre che le fillossere ibernassero anche allo stadio di uovo, ma poi le uova si schiusero.

Un po' differentemente debbono comportarsi sulle viti americane.

Due di queste viti, in vaso (*Rupestris du Lot*) che l'anno scorso avevano prodotto un'enorme quantità di ninfe, come sopra si è detto, all'inizio della primavera, con un'esame superficiale, ci parvero spontaneamente risanate; in realtà più tardi si mostrarono ancora infette, il che prova come anche su di esse, benchè in scarso numero, dovessero esistere forme ibernanti.

È interessante seguire ulteriormente lo studio delle ibernanti sulle viti americane, nelle quali le radici grosse difficilmente sono attaccate dalle fillossere.

Quest'anno il risveglio è cominciato al principio di maggio, non solo in Toscana, ma anche in Sicilia (a Noto e a Messina).

2. *Diffusione delle radicicole neonate della legione ipogea sul terreno e per mezzo dell'aria* (1).

È stato osservato in Francia che le radicicole neonate della legione ipogea, d'estate, quando il terreno è asciutto, vengono alla superficie in grande numero e camminano sul suolo fino a raggiungere un'altra vite, e che il vento ha così modo di portarle a distanza.

Su questo mezzo di diffusione della fillossera in Italia, per quanto noi sappiamo, è stata richiamata l'attenzione soltanto dal prof. Danesi nelle Puglie. Le nostre ricerche confermano ampiamente quelle fatte in proposito dagli altri entomologi, ed escludono il dubbio che nelle loro osservazioni siansi confuse le neonate radicicole sviluppatesi sulle radici (legione ipogea) colle neonate con caratteri di radicicole formatesi nelle galle (legione epigea).

Per dare facilmente un'idea del fenomeno si può procedere così: si mettono in vaso delle barbatelle di *Clinton* non portanti nè uova d'inverno nè galle e si ha cura di fillosserarle molto alle radici; d'estate se si osserva la superficie della terra un po' secca di questo vaso, si vedono facilmente camminare le fillossere neonate. Esse possono arrampicarsi anche sui fili d'erba, all'altezza di 10 e più centimetri. Noi le abbiamo trovate perfino sulle foglie della *Rupestris du Lot*, all'altezza di circa 60 cm. Riesce difficile precisare quanto possano allontanarsi senza l'aiuto del vento; il loro viaggio procede a sbalzi, esse si aggrappano a granellini di sabbia e così spesso li spostano e cadono insieme con questi. Non camminano in linea retta, ma deviano a seconda delle piccole accidentalità del terreno, sul vetro invece possono procedere in linea più o meno diritta, e allora si può stabilire che su questo

(1) Queste osservazioni sono dovute alla Dr. Foà.

mezzo, fanno circa 2 cm. al minuto primo. Certamente sul terreno non possono mai raggiungere questa velocità, ma non si può escludere che possano allontanarsi metri e metri, anche senza il vento, il quale a sua volta può trascinarle a considerevoli distanze.

A questo riguardo è bene aggiungere che anche le alate vengono facilmente trasportate dal vento, come risulta con sicurezza dai nostri esperimenti.

3. Sede dell'uovo d'inverno.

L'uovo d'inverno, com'è ben noto, si trova sul legno di due o più anni di età. Noi abbiamo verificato che in casi eccezionali si può trovare anche alla parte prossimale di robusti sarmenti dell'annata (legno di un anno) di viti americane, porta innesti o produttori diretti. Le foglie delle talee possono perciò presentare le galle, s'intende del pari eccezionalmente. Queste galle non sono però sempre originate direttamente da uova d'inverno deposte sopra il legno della talea, non essendo infrequente la propagazione dell'infezione per mezzo del vento, da parte di viti con galle poste in vicinanza.

4. Destino dell'uovo d'inverno e delle neonate con caratteri di gallicola, sulle viti europee.

Quell'oscurità che, secondo il Balbiani, regnava nel 1884 su ciò che si può definire primo passo della fillossera uscita dall'uovo d'inverno, sulle viti europee, regna tuttora. Per quanto a noi consta, nessuno ha mai fatto esperimenti estesi e decisivi in proposito, e la scienza non registra che presunzioni contraddittorie. Una parte degli autori suppone che, sulle viti europee, la forma gallicola possa essere saltata, avvenendo una discesa diretta della neonata dall'uovo d'inverno sulle radici; altri invece ritiene che si formino sempre galle iniziali, più o meno incomplete, collocate sulla prima, seconda e terza foglia della base del sarmento e difficili a vedersi. Non manca chi sostiene che qualche volta si verifichi questo, ma di solito l'altro caso. Lo stesso Balbiani ha espresso differenti opinioni in proposito.

Compulsando la letteratura sull'argomento a noi sembrò per lo meno molto strano che una neonata con caratteri di gallicola, obbligata dall'istinto a vivere sulle foglie, potesse volgersi ad una meta opposta e vivere sulle radici. Ci siamo perciò procurata in Sicilia una grande quantità di ceppi di viti americane con numerose uova d'inverno (1), e abbiamo potuto così fare una serie di esperimenti condotti col massimo rigore, come apparirà dalla Relazione in esteso.

(1) Cogliendo l'occasione ringraziamo i professori Grimaldi, Paulsen e Ruggeri, che in questa e in altre circostanze ci coadiuvarono sapientemente.

Da questi esperimenti è resultato che nella grandissima maggioranza dei casi, non ostante che molte uova d'inverno arrivassero a schiudersi, non si produssero galle; in tre viti le neonate dall'uovo d'inverno cominciarono a produrre galle, ma morirono prima di deporre le uova; in una sola vite si arrivò alla seconda generazione colla produzione di poche galle imperfette; anche questa infezione si spense del tutto spontaneamente. Sulle foglie di parecchie delle quaranta viti in vaso usate per l'esperimento si trovarono neonate morte. Nessuna fillossera si è sviluppata sulle radici: le viti perciò restarono e restano tuttora indenni da fillossera. È bene aggiungere che le galle comparvero regolarmente su una *Clinton* di controllo.

Un altro esperimento molto importante fu fatto seppellendo al piede di sette viti europee numerosissime galle che riteniamo della seconda generazione (contando come prima la galla fatta dalla fondatrice nata dall'uovo d'inverno), in cui le neonate non avevano ancora carattere di radicicole. Nessuna di queste viti si infettò di fillossera alle radici, in una di esse però si formarono galle che non si moltiplicarono ulteriormente. Questo fatto dimostra all'evidenza l'istinto che porta necessariamente le neonate con carattere di gallicole sulle foglie.

Gli esperimenti di controllo fatti seppellendo al piede di viti europee sane in vasi, galle delle generazioni successive contenenti neonate aventi carattere di radicicole, produssero prontamente l'infezione, senza eccezione alcuna, mentre le viti sane, in vasi vicini a queste, rimasero sane.

Da questi nostri esperimenti risulta che il prodotto dell'uovo d'inverno sulle viti europee va perduto e che perciò, dove non esistono viti americane con galle, la fillossera si riproduce esclusivamente per partenogenesi.

Le alate perciò non sono un mezzo di diffusione della fillossera per le viti europee. Arriviamo così, per motivi ben differenti, a una conclusione che poco si discosta da quelle del Targioni-Tozzetti e del Franceschini.

L'esito di questi esperimenti fu del tutto limpido, non turbato da alcuno di quegli incidenti che spesso generano dubbî sul loro significato — e di ciò va data lode anche al nostro inserviente Neri Francesco — onde noi, per quanto ci sforziamo di acuire la nostra critica, non possiamo rivolgere contro di essi alcuna obiezione. Tuttavia fedeli al motto « provando e riprovando » non mancheremo di ripeterli.

La neonata dall'uovo d'inverno sulle viti europee può però salvarsi se ha occasione di passare ad una vite americana o, nel caso raro che arrivi a proliferare sulla vite europea, quando la sua prole può passare sulla vite americana.

Ricordiamo a questo riguardo che avendo messo molte galle sul fusticino di una vite americana in vaso (*Riparia* × *rupestris* 3309) non si ebbe su di essa produzione di galle, le quali si formarono invece su una vite europea che stava anch'essa in vaso a pochi centimetri di distanza dalla prima.

In conclusione, l'uovo d'inverno deposto sulla vite europea non arriva ad infettarla; finora non si conosce alcuna eccezione a questa regola.

Riguardo all'epoca in cui cominciano a comparire neonate della legione epigea con caratteri di radicicola, per ora possiamo dire soltanto che abbiamo notato una grande variabilità. È certo che quest'anno in certi punti esse ritardarono notevolmente.

Esistono forme intermedie tra le neonate con carattere di radicicola e quelle con carattere di gallicola.

5. — *Presenza delle galle sulle varie sorta di viti.*

Sulle viti europee, tanto in Sicilia che in Toscana, tranne che negli sperimenti predetti, non siamo riusciti a trovare galle attribuibili alle preesistenza dell'uovo d'inverno sulle viti stesse.

In Sicilia, eccezionalmente, su svariate sorta di vitigni europei a piede americano, le galle si formano abbondanti come sulle viti americane.

Esse però cominciano a stagione inoltrata e sono evidentemente derivate da gallicole della 2ª, o 3ª generazione, che dalle viti americane vengono per mezzo del vento trasportate su quelle europee circostanti. In questo caso le galle sulle viti europee possono presentare anche neonate con caratteri di radicicola, cioè capaci di vivere sulle radici.

Non tutte le viti americane (porta innesti e produttori diretti) si comportano ugualmente in ogni anno e dapertutto.

Il fenomeno più notevole è quello offerto dalla *Rupestris du Lot*, che in certe località non produce galle. Noi abbiamo osservato che le gallicole producono sulle foglie di questa vite macchioline specifiche e muoiono. Sulle stesse piante a stagione più avanzata si formarono invece galle regolari.

Delle galle incomplete che si incontrano sulle viti europee e sul *Terras N. 20* ecc. ci occuperemo a suo tempo nel lavoro esteso.

6. — *Se e quale valore si debba attribuire alla presenza delle galle fillosseriche.*

Le neonate delle galle coi caratteri di radicicola, ossia le neonate radicicole della legione epigea, passano, com'è noto, attivamente alle radici delle viti e le infettano. È probabile, ma non provato sperimentalmente, che trasportate in lontananza dal vento arrivino ancora vitali al suolo. Questo modo di infezione deve essere in ogni caso molto più limitato di quello costituito dalle neonate radicicole della legione ipogea portantisi d'estate attivamente alla superficie del suolo in ogni vigna fillosserata. (Vedi 2°).

Il fatto che dapertutto la fillossera continua a far strage sulle viti europee, nonostante che quasi dapertutto si riproduca solo partenogeneticamente, dimostra la nessuna necessità della generazione sessuale per conservare la prolificità di questa specie. Un simile fenomeno riscontrasi anche in altre

specie (per es. *Chermes*). Cade pertanto definitivamente la tanto nota ipotesi del Balbiani, che era già stata del resto infirmata, tra gli altri, dal nostro Franceschini, con lo studio degli ovarioli.

Se il Balbiani si fosse apposto al vero, a quest'ora la fillossera in Italia avrebbe dovuto interrompere quell'opera di distruzione, che dove più lenta dove più celere, fatalmente continua, e fatalmente continuerà finchè essa troverà un piede di vite europea.

Data la scarsezza e fors'anche in certi casi la mancanza di ibernanti su certe viti americane, soltanto sopra queste, in certi casi, potrebbe rallentarsi e fors'anche spegnersi l'infezione fillosserica senza l'intervento della generazione sessuale; è questa però una semplice ipotesi, che soltanto osservazioni dirette possono avvalorare, o meno.

Nè da altri prima di noi, nè da noi, si è rilevata tra le viti europee infettate colle radicicole delle legioni epigee e quelle infettate colle radicicole delle legioni ipogee, differenza di sorta sia rispetto alla fillossera (grossezza delle genitrici, numero dei loro ovarioli, quantità delle uova) sia rispetto al deperimento della pianta, s'intende a parità delle altre condizioni.

La presenza delle galle fillosseriche non si può mettere in alcun modo in rapporto col progresso della infezione; sono noti infatti molti casi in cui la fillossera si diffuse rapidamente e fece rapidissima strage in zone dove mancavano totalmente o quasi le galle, come vi sono altri casi, in cui si diffuse con relativa o con molta lentezza, ad onta della loro grande abbondanza. Noi abbiamo a questo riguardo raccolto una serie di fatti, che escludono ogni dubbio.

La rapida devastazione dei vigneti lamentata in certe zone deriva non già da accresciuta fertilità o da aumentata virulenza della fillossera in sè, vale a dire da cause attive ed intrinseche del parassita, bensì dalle condizioni del terreno, del clima, del metodo di coltura ecc. ossia da cause estrinseche. Inoltre bisogna notare che di regola nel giudicare sui danni della fillossera, non si tien calcolo che la diffusione del parassita avviene in ragione geometrica e non in ragione aritmetica, onde il facile errore di ritenere fulminea una distruzione di vigneti, che era già preparata da anni.

Nei paesi già devastati dalla fillossera, le galle, eccetto il caso in cui per la loro straordinaria quantità danneggiano la vegetazione delle viti come accade in Sicilia (1), riescono vantaggiose perchè servono a rendere più sicura e più rapida la prova della resistenza delle viti alla fillossera, così permettendoci di prevenire gravissime disillusioni. Colle galle contenenti neonate aventi i caratteri di radicicola si infetta una vite americana già al primo

(1) Si previene il loro sviluppo col *badigeonnage* e si raccolgono accuratamente le foglie colle galle, che nonostante questa cura, potessero formarsi. Così procedendo, il danno diventa insignificante.

tentativo, mentre colle radici capillari, anche ricoperte di fillossera, l'infezione spesse volte riesce soltanto la terza o la quarta volta. Aggiungasi che le radici della vite con galle, per mesi intieri, ricevono giornalmente una provvista di radicicole; questa continuata infezione mette la vite a quella dura prova che è necessaria al viticultore per formarsi un giusto concetto della resistenza fillosserica d'una data sorta di vitigno in un dato ambiente. Praticamente se ne deduce che in ogni caso i saggi di resistenza alla fillossera sulle viti americane fatti colle galle meritano molto maggiore fiducia e richieggono meno anni di quelli occorrenti quando si sperimenta la resistenza colle sole radicicole della legione ipogea. A questo proposito ricordiamo che abbiamo recentemente veduto un vigneto di *Terras N. 20*, piantato da parecchi anni, nel quale erano intercalate qua e là viti nostrali; queste eran morenti di fillossera, che ne gremiva le poche radici, quelle invece ne erano immuni. Eppure si sa che le radici del *Terras N. 20* vengono colpite sensibilmente dalla fillossera.

Il complesso dei fatti da noi riscontrati, delle nostre osservazioni e dei nostri esperimenti conferma e chiarisce quanto viene ammesso da tutti senza discussione, che, cioè, le galle non hanno alcun nesso causale colla gravità della infezione fillosserica.

7. — *Variazioni della fillossera.*

Riscontrando le minuziose descrizioni del Cornu, il quale ha perfino adottata una speciale nomenclatura per i singoli peli, sulle fillossere quali noi le troviamo in Toscana, abbiamo rilevato nei peli delle zampe alcune piccole differenze, che si ripetono però esattamente anche in alcuni individui gentilmente favoritici dal Prof. Mayet di Montpellier. Noi riteniamo trattarsi non già di mutazioni avvenute nella fillossera dopo la pubblicazione dell'opera del Cornu, ma di minime mende in cui è incorso questo autore, malgrado la sua scrupolosa diligenza.

Molto notevoli sono invece alcune variazioni nelle antenne delle gallicole, trovate dal dott. Grandori in Sicilia.

Dall'insieme dei fatti siamo finora portati a conchiudere che variazioni della fillossera si verifichino soltanto nella generazione sessuale, o prossime a questa, e non mai nelle generazioni partenogenetiche da esse più o meno lontane.

Questa conclusione di molta importanza teorica richiede però una base più estesa e più solida di fatti.

Le fillossere gallicole prima di essere in grado di deporre le uova compiono quattro mute (in ogni stagione?) Le quattro spoglie si possono osservare aprendo con precauzione una galla, ove sia una sola adulta che incomincia a ovificare (Foà).

8. — *Una malattia infettiva delle fillossere gallicole.*

Aprendo le galle fillosseriche, a volte siamo stati sorpresi di trovarvi morte le fillossere madri e la loro prole (uova e neonate). Dal diverso grado di alterazione si può arguire che non tutta la prole è stata distrutta contemporaneamente. La morte di queste gallicole sembra dovuta alla presenza di un fungo. Si tratta in ogni modo di una malattia infettiva da noi riscontrata soltanto a Fauglia. Finora essa non si è estesa alle fillossere delle radici, neppure di quelle delle stesse piante che portano tutte le gallicole morte.

Occorre acquistare una conoscenza profonda del suddetto fungo per decidere se e quale profitto si può da esso ricavarne nella lotta contro la fillossera; di questo studio si occupa colla sua ben nota competenza il prof. Baccarini di Firenze.

9. — *Esperimenti di disinfezione.*

Questi sperimenti fatti in parte alla presenza del prof. Danesi col suo metodo dell'immersione per 5 o 6 minuti nell'acqua a 56°-57° C. e con un apparecchio da lui ideato, non furono numerosi, ma il materiale impiegato era così opportuno (barbatelle cresciute in vaso, cariche di ibernanti) che il risultato ha indubbiamente molto valore. Esso ha pienamente confermato la bontà e la sicurezza del metodo suddetto.

Gli sperimenti diretti a provare l'efficacia dello stesso metodo per la distruzione dell'uovo d'inverno, diedero del pari risultato favorevole, ma non riuscirono provativi perchè non si svilupparono galle neppure nei controlli. Evidentemente il materiale d'esperimento era avariato, le prove si dovranno perciò ripetere l'inverno venturo.

B) Osservazioni sulle fillossere delle querce (1).

Mentre ci occupavamo della fillossera della vite, siamo stati condotti a portare la nostra attenzione anche su quelle delle querce, anzitutto per il fatto che sulle lastre spalmate di glicerina, mentre, come s'è detto, le alate della fillossera della vite erano scarsissime, quelle della quercia si trovavano in quantità assai grande, onde, per evitare ogni errore o confusione fra le varie specie, ricorrevamo all'esame microscopico. Così abbiamo cominciato a distinguere le varie sorta di alate di fillossera delle querce.

Ci ha indotto poi ad approfondirne lo studio un caso eccezionale che verificammo verso la metà di settembre dell'anno passato. Esaminando la pagina inferiore delle foglie di vite nostrale per ricercarvi le alate, trovammo una fillossera della quercia attera di cui non abbiamo potuto determinare con

(1) La maggior parte di queste osservazioni sono dovute alla Dr. Foà.

esattezza la specie, ma che, come diremo appresso, abbiamo motivo di ritenere che debba riferirsi alla *Ph. quercus*. Essa stava depositando un uovo; da un lato della nervatura principale della foglia, trovavasi appiccicato un altr'uovo, evidentemente deposto dalla stessa fillossera. La foglia fu tenuta in laboratorio dentro una capsula di Petri e dall'uovo nacque una femmina. Sorgeva così il dubbio che fosse possibile quell'adattamento alla vite delle fillossere delle quercie, su cui senza prove aveva insistito ai suoi tempi il Lichtenstein, ed era d'uopo determinare quali specie potessero esserne capaci e in che condizioni. Dobbiamo però subito aggiungere che il caso da noi verificato è rimasto finora unico. In ogni modo ci ha portato ad una più esatta conoscenza delle fillossere della quercia di questa regione.

Per quanto risulta dal complesso delle nostre osservazioni, qui si trovano solo due specie di fillossera della quercia (adottiamo la classificazione del Del Guercio, che ci si è mostrata veramente buona) e, cioè, la *Ph. corticalis* Kaltenbach (*Ph. spinulosa* Targioni) e la *Ph. quercus* Boyer. Mancano la *Ph. acantochermes* (Kollar) e la *Ph. coccinea* (Heyden) Kaltenbach. Di queste fillossere quella che presenta maggior interesse è la *Ph. quercus* Boyer, inquantochè giusta le osservazioni del Targioni-Tozzetti e del Del Guercio, compie il suo ciclo su due piante, il leccio (*Quercus ilex*) e varie quercie (*Quercus robur, pedunculata, sessiliflora* ecc.); ed ha quindi due sorta di alate, le migratrici, che migrano dal leccio alle querce, e le sessupare che ritornano al leccio. Le nostre osservazioni e le nostre esperienze finora confermano in maniera assoluta nei punti essenziali quelle degli autori ora citati, che erano forse state accolte con alquanto scetticismo nel mondo scientifico. Non tutte le fillossere abbandonano contemporaneamente i lecci per andare sulle quercie; l'infezione sulle foglie molto giovani dei lecci continua sempre, ma va sempre più diminuendo: oggi (27 agosto) non è punto esaurita. Le attere, che continuano a proliferare sul leccio, non raggiungono le dimensioni delle loro progenitrici e hanno un numero di guaine ovariche minore di queste (sempre?). A volte le alate, che si formano in primavera sul leccio, depongono le uova su un altro leccio, invece che sulla quercia, ma queste uova muoiono. Anche sulla quercia, quando già si cominciano a sviluppare le alate (sessupare), continuano ancora su alcune foglie le generazioni attere. Molto probabilmente saranno alcuni individui di queste generazioni che diventeranno sessupari anche senza acquistare le ali. A queste forme deve appartenere verosimilmente la fillossera della quercia da noi trovata sulla vite.

I particolari sui caratteri delle varie forme troveranno posto nel lavoro esteso.

Della *Ph. corticalis (Ph. spinulosa)* abbiamo potuto seguire tutto il ciclo di sviluppo. Questo ciclo si compie interamente sul cerro *(Quercus cerris)* ed è fino ad un certo punto analogo a quello della fillossera della

vite. Già nel mese di maggio sotto le foglie dei cerri e specialmente sotto quelle più prossimali, si cominciano a vedere individui alati; abbiamo potuto accertarci coll'osservazione diretta e coll'esperimento che anche queste prime alate depongono uova di sessuate, da cui nascono prontamente i maschi e le femmine, le quali fecondate arrivano a deporre le uova d'inverno ancora in primavera. Queste uova d'inverno mantenute parecchi giorni in laboratorio finirono per morire a causa delle condizioni sfavorevoli dell'ambiente, senza aver presentata alcuna traccia di ulteriore sviluppo. Noi escludiamo l'idea che possa aversi in estate una generazione derivata dall'uovo fecondato in primavera.

La *Ph. acanthochermes* Kollar non fu da noi trovata nel Pisano. Abbiamo potuto osservarla in altri luoghi (Roma, Lombardia) e verificare che anche per questa specie già nel mese di luglio si potevano trovare i maschi e le femmine. Essa in complesso si comporta come la *Ph. corticalis*. Abbiamo notato che da individui tenuti in cattive condizioni, su foglie mezzo disseccate, si sono sviluppate alate imperfette, cioè con ali da una parte sola. E questo fatto messo in rapporto con gli altri già citati a proposito della forma della fillossera della quercia trovata sulla vite ci fa intravedere come in condizioni speciali si possa avere una prole sessuata da forme attere. Queste forme sono state osservate anche dal Balbiani che crede di averle constatate anche per la fillossera della vite.

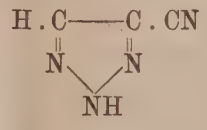
La *Ph. coccinea* non fu da noi osservata, in nessuna località d'Italia: secondo noi è possibile che essa non rappresenti una specie buona e che rientri nel complicato ciclo della *Ph. quercus* (generazioni di esuli).

***

Crediamo che i fatti da noi messi in luce non abbiano soltanto un semplice valore scientifico, ma che i proprietari dei milioni di ettari, in cui si coltiva la vigna e dove fortunatamente la fillossera, o non è ancora entrata, o ha appena iniziata la sua opera di distruzione, possano trar profitto da questo nostro contributo ad una più esatta conoscenza della fillossera, come tenteremo di dimostrare nella Relazione estesa.

Chimica. — *Azione dei diazo-idrocarburi grassi sul cianogeno e suoi derivati. II. Cianogeno.* (Parte sperimentale). Nota del Corrispondente A. Peratoner e del dott. E. Azzarello.

Ciano-osotriazolo.



Per riuscire ad isolare questo composto, che, come si disse, viene facilmente trasformato nell' N-metil-etere da un eccesso di diazo-metano, a 40 mc. di soluzione eterea di cianogeno satura (1) e ben raffreddata, aggiungevamo rapidamente 300 cmc. di una soluzione eterea di diazo-metano contenente il reattivo svolto da soli 2 cmc. di nitroso-metil-uretano (gr. 0.4 circa). In queste condizioni non si osserva uno sviluppo di gas degno di nota; anche la reazione sintetica, di condensazione, si svolge per altro in modo blando ed infatti il colorito del diazo-composto sparisce solo dopo qualche tempo. Il prodotto grezzo da noi ricavato in parecchie preparazioni consimili (per distillazione del solvente) ha l'aspetto di massa cristallina, leggermente impregnata di olio e si depura nel miglior modo cristallizzandosi dal benzolo in cui l'olio (il prodotto eterificato) è molto solubile anche a freddo. Ricristallizzato dallo stesso solvente con l'aggiunta di poco nero animale, si presenta in piccoli cristalli bianchi che fondono nettamente a 113-114°.

All'analisi:

Gr. 0,4221 di sostanza diedero gr. 0,5885 di CO_2 e gr. 0,0912 di H_2O.

Gr. 0,0664 di sostanza diedero cmc. 34 di N misurati a 17° e a 764 mm.

Su cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_3H_3N_4$
C	38,02	38,29
H	2,40	2,12
N	59,75	59,57

(1) Le soluzioni eteree di cianogeno adoperate per tutte le esperienze sotto descritte, venivano preparate facendosi gorgogliare per più ore in etere anidro, mantenuto a -10°, il cianogeno svolto a caldo da una quantità rilevante di cianuro mercurico. Il gas giungeva nell'etere dopo avere attraversato un tubo con amianto e cloruro di calcio, il quale serviva a trattenere traccie di umidità e l'eventuale pulviscolo di para-cianogeno. Per lo più il titolo delle soluzioni così ottenute era del 4 %

Il ciano-osotriazolo forma piccoli cristalli bianchi ed è facilmente solubile nell'acqua e nella maggior parte dei solventi organici. In soluzione nell'acqua ha reazione acida decisa ed a somiglianza dei composti osotriazolici con idrogeno immidico non sostituito, fornisce precipitati con la maggior parte dei sali dei metalli pesanti: con nitrato mercuroso dà un precipitato bianco, con solfato di rame un precipitato azzurro chiaro, con nitrato d'argento un precipitato bianco, solubile in ammoniaca.

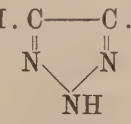
La presenza del gruppo —CN è dimostrata dall'eliminazione quantitativa di ammoniaca per idrolisi con acido solforico diluito, nonchè dalla formazione del corrispondente acido osotriazol-carbonico.

Gr. 0,4803 di sostanza fornirono gr. 0,084 di ammoniaca:

Su cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_2H_2N_3(CN)$
—CN	26,74	27,65

Ammide dell'acido osotriazol-carbonico.



Questo composto si può facilmente isolare nell'azione della potassa alcoolica (20 %) sul ciano-osotriazolo testè descritto. A caldo l'operazione è abbastanza rapida; lo svolgimento di ammoniaca cessa ben presto e già dal liquido caldo comincia a separarsi l'ammide in forma di polvere bianca. Per estrarre il resto dalla soluzione, si elimina anzitutto la maggior parte del solvente, si riprende il residuo con molta acqua ed il nuovo liquido si neutralizza esattamente con acido solforico. Indi si porta a secco e si estrae più volte il residuo con alcool assoluto. L'estratto alcoolico si cristallizza una o due volte dall'acido acetico. Si ottengono così piccoli cristalli bianchi dal p. f. 256-7°.

All'analisi:

Gr. 0.3059 di sostanza fornirono gr. 0,3656 di CO_2 e gr. 0,1385 di H_2O.

Gr. 0,1094 di sostanza fornirono cmc. 46,9 di N misurati a 14° ed a 755 mm.

Gr. 0,0642 di sostanza fornirono cmc. 36,4 di N misurati a 15° ed a 748 mm.

Su cento parti:

	Trovato		Calcolato per $C_2H_2N_3—CO.NH_2$
C	32,59		32,14
H	5,03		3,57
N	50,09	49,64	50,00

L'ammide dell'acido osotriazol-carbonico, a differenza del ciano-osotriazolo, si scioglie poco nell'acqua e nella maggior parte dei solventi organici. In soluzione acquosa ha reazione acida decisa e si può neutralizzare esattamente con gl'idrati alcalini, mentre non decompone i carbonati.

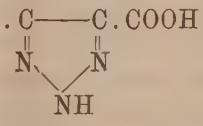
Gr. 0,1516 di sostanza furono saturati da gr. 0,07386 di KOH:

Su cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_2HN_3(CO.NH_2)(NH)$
H immidico	0,869	0,892

Trattata a caldo con potassa alcoolica al 40 % o con acido cloridrico concentrato, fornisce

l'acido osotriazol-carbonico.



Dall'ammide ora descritta si ottiene il rispettivo acido osotriazol-carbonico saponificandola con potassa alcoolica al 40 % o con acido cloridrico al 30 %. Nel primo caso l'operazione viene protratta finchè non si svolge più ammoniaca, e l'acido (contenuto nel liquido sotto forma di sale) si estrae poi operando nei modi consueti. Più semplice è la saponificazione con acido cloridrico al 30 %. Dopo un riscaldamento di più ore si separa una buona parte del prodotto in forma di polvere un po' colorata in bruno; la rimanente si ricava svaporandosi il liquido, con che il rendimento in acido grezzo è molto vicino al teorico. Per l'analisi, la sostanza fu tenuta prima alcune ore a digerire (a caldo) con carbone animale, indi si cristallizzò dall'acqua ottenendosi in polvere cristallina lievemente colorata in giallo-bruno, dal p. f. 211°.

Gr. 0,0632 di sostanza fornirono cmc. 20,0 di N misurati a 16° ed a 764 mm.

Su cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_3H_3N_3O_2$
N	37,08	37,16

L'acido osotriazol-carbonico è poco solubile in acqua, alcool, acido acetico, quasi insolubile in etere anidro, benzolo, acetone, cloroformio, etere di petrolio ed etere acetico. Cristallizza dall'acqua, dall'alcool e dall'acido acetico in polvere cristallina colorata in bruno chiaro. Fonde a 211° per decomporsi nettamente a temperatura un poco più elevata.

Noi abbiamo preparato ed analizzato altresì un

Sale di calcio. Questo si ottiene in stato di purezza decomponendosi con carbonato di calcio puro l'acido sciolto in acqua calda, e concentrandosi

il filtrato a piccolo volume. Forma una polvere cristallina poco solubile in acqua fredda.

Gr. 0,8875 di sostanza secca all'aria, per riscaldamento a 120° perdettero gr. 0,1915 di peso.

Su cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_4 H_2 N_2 O_2$ ca. $2 H_2 O$
H_2O	21,57	21,42

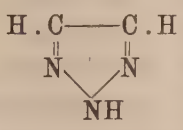
Gr. 0,202 di sale *anidro* fornirono gr. 0,104 di $CaSO_4$

Su cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_4 H_2 N_2 O_2$ ca
Ca	15,13	15,15

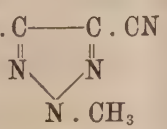
Il nostro acido osotriazol-carbonico è poi identico sotto ogni rapporto a quello già descritto da v. Pechmann (1); così è stabile al permanganato, fornisce precipitati bianchi con nitrato di argento e col nitrato mercuroso ed un precipitato azzurro chiaro col solfato di rame. Infine riscaldato a 230—240° (bagno di lega) elimina anidride carbonica convertendosi in

Osotriazolo.



Il distillato da noi ottenuto in queste condizioni mostra tutti i caratteri indicati da v. Pechmann per questa sostanza. È infatti un olio limpido, di odore leggermente alcaloideo, che per forte raffreddamento solidifica in massa cristallina, raggiata, dal punto di fusione 22,5°. Noi riconfermammo altresì la sua natura preparandone il sale d'argento ed un composto mercurico, i quali riscaldati mostrano un comportamento assai caratteristico (2).

Ciano-N-metil-osotriazolo.



Come sopra fu detto, tale sostanza è l'unico prodotto della reazione del diazo-metano sul cianogeno, allorchè quest'ultima si effettua in soluzioni concentrate. A 30 cmc. di soluzione eterea di cianogeno, raffreddata a —10°,

(1) Annalen der Chemie, *262*, 314 (1891).

(2) Annalen der Chemie, *262*, 322 (1891).

aggiungevamo a poco alla volta 40 cmc. di una soluzione eterea di diazometano (anch'essa raffreddata a —10°) contenente il reattivo svolto da 5 cmc. di nitroso-metil-uretano (da gr. 0,8 a 1 gr.). La reazione avviene in tal caso con sorprendente energia: in seno al liquido si manifesta un vivacissimo sviluppo di gas, epperò la decolorazione di esso è quasi istantanea. Il prodotto grezzo ricavato, per eliminazione del solvente, da 12 preparazioni consimili venne distillato alla pressione di 30 mm. e passò a 95°. Il liquido così ottenuto, ridistillato alla stessa pressione, mostrò poi lo stesso punto di ebollizione.

Gr. 0,4066 di sostanza fornirono gr. 0,6679 di CO_2 e gr. 0,1418 di H_2O.

Gr. 0,0745 di sostanza fornirono cmc. 34,0 di N misurati a 25° ed a 765 mm.

Su cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_4H_4N_4$
C	44,79	44,44
H	3,87	3,70
N	51,29	51,85

Il ciano-n-metil-osotriazolo è un liquido incoloro, con odore gradevole di frutta mature; non si mescola con l'acqua, si scioglie in alcool, in etere, in benzolo. Ha reazione neutra, non decolora a freddo il permanganato.

Anche in questo prodotto venne determinato quantitativamente il gruppo —CN. La saponificazione fu eseguita in un apparecchio analogo a quello di Zeisel, (in corrente di CO_2) raccogliendosi l'ammoniaca sotto forma di cloroplatinato ammonico.

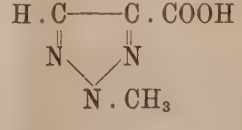
Gr. 0,3100 di sostanza fornirono gr. 0,6030 di $(NH_4)_2PtCl_6$ (1).

Su cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_3H_4N_3(CN)$
—CN	22,58	24,80

Allorchè il riscaldamento con potassa alcoolica al 40 % si protrae diverse ore si ottiene quantitativamente il sale potassico del

l'Acido N-*metil-osotriazol-carbonico.*



(1) La purezza del cloro-platinato ottenuto risultò dalla seguente determinazione di platino. Gr. 0,3199 di sostanza fornirono gr. 0,1399 di platino: platino % calcolato per $(NH_4)_2PtCl_6$ 43,93; trovato 43,74 %.

Per isolarsi quest'acido, il sale potassico separatosi dal liquido alcoolico, e lavato con poco alcool, viene sciolto in acqua e addizionato di acido solforico diluito fino a leggera reazione acida del metil-orange. Il liquido estratto più volte con etere abbandona allora a questo solvente la massima parte dell'acido libero. Il prodotto cristallizzato da varî solventi (acetone, benzolo) e disseccato a 100° diede all'analisi i seguenti numeri:

Gr. 0,3400 di sostanza, cristallizzata dal benzolo, fornirono gr. 0,4747 di CO_2 e gr. 0,1249 di H_2O.

Gr. 0,3100 di sostanza, cristallizzata dall'acetone, fornirono gr. 0,4307 di CO_2 e gr. 0,1120 di H_2O.

Gr. 0,1030 di sostanza (dal benzolo) fornirono cmc. 30,6 di N misurati a 26° ed a 761 mm.

Gr. 0,3110 di sostanza (dal benzolo) alla determinazione di N-metile col metodo Herzig e Meyer fornirono gr. 5741 di AgJ.

Su cento parti:

	Trovato		Calcolato per $C_3H_2N_2O_2(N.CH_3)$
C	38,07	37,89	37,79
H	4,08	4,01	3,93
N	33,02		33,07
$=N.CH_3$	22,77		22,83

L'acido n-metil-osotriazol-carbonico forma piccoli cristalli bianchi fusibili a 141°-142°, solubili in acqua, alcool, etere, cloroformio e acetone, poco solubili in benzolo e quasi insolubili in etere di petrolio e benzina. Riscaldato nel vuoto a 160° circa sublima inalterato. Riscaldato su lamina di platino, con precauzione, fonde dapprima e poi s'infiamma deflagrando. La soluzione acquosa ha reazione acida spiccata, decompone i carbonati, fornisce precipitati bianchi col nitrato d'argento e con quello di mercurio (al minimo).

Sale di potassio. Per ripetute cristallizzazioni del prodotto grezzo succennato dall'alcool acquoso. Forma squamette bianche, splendenti, insolubili in alcool assoluto.

Gr. 0,2202 di sostanza fornirono gr. 0,1156 di K_2SO_4.

	Trovato	Calcolato per $C_4H_4N_2O_2K$
K %	23,56	23,68

Sale di bario. Venne ottenuto in piccoli cristalli trimetrici, bianchi, contenenti acqua di cristallizzazione, saturandosi la soluzione acquosa calda dell'acido con carbonato di bario puro e concentrandosi a piccolo volume il liquido filtrato.

Gr. 0,2568 di sostanza fornirono gr. 0,1322 di $BaSO_4$.
Gr. 0,2297 di sostanza fornirono gr. 0,1190 di $BaSO_4$.
Gr. 0,2035 di sale riscaldati a 130°-150° perderono gr. 0,029 di peso.

	Trovato		Calcolato per $(C_4H_4N_3O_2)_2Ba.3\,^1/_2\,H_2O$
Ba %	30,25	30,43	30,30
H_2O %	14,25		13,93

Gr. 0,1900 di sale anidro fornirono gr. 0,1137 di $BaSO_4$.

Su cento parti:

	Trovato	Calcolato per $(C_4H_4N_3O_2)_2Ba$
Ba	35,21	35,15

Il *sale di calcio* forma anch'esso una polvere cristallina molto solubile in acqna, insolubile in alcool.

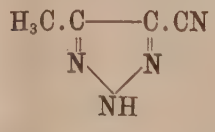
Etere etilico $CH_3.C_2HN_3.COOC_2H_5$. — Per azione dell'acido cloridrico anidro sulla soluzione dell'acido in alcool assoluto. Liquido insolubile in acqua, di odore sgradevole, che a 60 mm. di pressione distilla intorno a 115°. Distillato più volte (per eliminarsene completamente l'acido cloridrico) diede all'analisi i seguenti risultati:

Gr. 0,2800 di sostanza fornirono gr. 0,4780 di CO_2 e gr. 0,1491 di H_2O.
Gr. 0,2161 di sostanza, alla determinazione di ossi-etile col metodo di Zeisel, fornirono gr. 0,3347 di AgJ.

Su cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_4H_4N_3O.OC_2H_5$
C	46,55	46,45
H	5,91	5,80
$—O.C_2H_5$	29,64	29,03

Ciano-C-metil-osotriazolo.



Ad onta delle cautele dirette ad evitare l'eterificazione del gruppo immidico e che, come si disse, consistono nel fare uso di soluzioni molto diluite e fredde (— 10°) nelle quali il cianogeno sia in forte eccesso, non si riesce ad ottenere il superiore prodotto completamente scevro del rispettivo N-etere. Tuttavia la separazione dei due composti si effettua facilmente col benzolo. Il prodotto della reazione — una massa cristallina fortemente impregnata

di olio — si scioglie a caldo nella quantità strettamente necessaria di benzolo; per raffreddamento cristallizza il nitrile non eterificato, mentre l'olio (nitrile eterificato) rimane in soluzione (e può essere riottenuto).

Per l'analisi il prodotto solido venne cristallizzato dal benzolo con aggiunta di poco nero animale.

Gr. 0,3246 di sostanza fornirono gr. 0,5323 di CO_2 e gr. 0,1206 di H_2O.
Gr. 0,1011 di sostanza fornirono cmc. 45,0 di N misurati a 17° ed a 760^{mm}.
Gr. 0,9020 alla determinazione del ciano-gruppo col metodo della saponificazione, fornirono gr. 1402 di ammoniaca.
Gr. 0,1314 di sostanza abbassarono di 0°,28 il punto di congelamento di gr. 16,11 di acido acetico glaciale.

	Trovato	Calcolato per $C_4H_4N_4$
C %	44,80	44,44
H %	4,12	3,70
N %	51,69	51,85
—CN %	23,78	24,07
Peso molecolare	113	108

Il ciano-c-metil-osotriazolo forma piccoli cristalli bianchi molto solubili in acqua, alcool, acetone, etere ed acido acetico, poco solubili in benzolo e quasi insolubili in etere di petrolio. Fonde a 84°, e a 30 mm. di pressione bolle a circa 160°. Non decolora a freddo il permanganato. La soluzione acquosa ha reazione acida; con solfato di rame dà un precipitato azzurro chiaro, con nitrato d'argento un precipitato bianco quasi caseoso, solubile in ammoniaca, e un precipitato bianco dà pure col nitrato mercuroso. Trattato con potassa svolge ammoniaca.

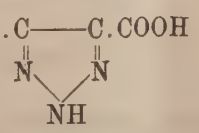
Sale di argento. È una polvere bianca, stabile alla luce, che riscaldata bruscamente si decompone con leggiera deflagrazione.

Gr. 0,2007 di sostanza fornirono gr. 0,1010 di Ag.
Gr. 0,1020 di sostanza fornirono cmc. 23,9 di N misurati a 27° ed a 761^{mm}.

Su cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_4H_3N_4Ag$
Ag	50,32	50,23
N	25,89	26,04

Acido c-metil-osotriazol-carbonico.



Anche quest'acido, analogamente al suo omologo inferiore sopra descritto, può ottenersi dal corrispondente ciano-triazolo per saponificazione con potassa

alcoolica al 40 %; tuttavia l'idrolisi con acido solforico diluito (25 %) si mostra preferibile anche avuto riguardo al rendimento. Dopo un conveniente riscaldamento (6-8 ore), il liquido solforico raffreddato abbandona la massima parte del prodotto acido in sottili aghi bianchi, lucenti. La rimanente parte può ancora ricavarsi neutralizzandosi il liquido con carbonato potassico (in presenza di metil-orange) ed estraendosi con alcool assoluto il residuo di svaporamento. Il prodotto cristallizzato dall'acqua diede all'analisi i seguenti risultati:

Gr. 0,3010 di sostanza fornirono gr. 0,4165 di CO_2 e gr. 0,1100 di H_2O.
Gr. 0,0784 di sostanza fornirono cmc. 22,6 di N misurati a 17° ed a 753^{mm}.

Su cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_3H_4N_3.COOH$
C	37,74	37,79
H	4,06	3,93
N	33,13	33,07

L'acido c-metil-osotriazol-carbonico forma cristallini aghiformi bianchi, splendenti, solubili in acqua, alcool, acetone, poco solubili in etere, quasi insolubili in cloroformio, etere di petrolio, benzolo. Fonde a 214° decomponendosi con schiumeggiamento e fornendo una sostanza oleosa, anch'essa di reazione acida, che dà precipitati bianchi col nitrato di argento e col nitrato mercuroso (probabilmente c-metil-osotriazolo).

La soluzione acquosa ha reazione acida spiccata, decompone i carbonati, dà precipitati bianchi col nitrato d'argento e col nitrato mercuroso e un precipitato azzurro chiaro col solfato di rame.

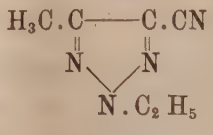
Sale di calcio. Venne ottenuto in forma di piccoli cristalli bianchi saturandosi la soluzione acquosa dell'acido con carbonato di calcio puro e concentrandosi a piccolo volume il liquido filtrato.

Gr. 0,3115 di sostanza fornirono gr. 0,1421 di $CaSO_4$.

Su cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_4H_4N_3O_2$ ca
Ca	13,41	13,69

Ciano-c-metil-n-etil-osotriazolo.



Insieme col nitrile solido testè descritto si forma pure, come si disse, nella reazione del diazo-etano sul cianogeno, una quantità non indifferente di prodotto oleoso. Questa quantità è ancora più rilevante, ed anzi costituisce

quasi l'unico prodotto della reazione, se questa si fa avvenire fra soluzioni molto concentrate di cianogeno e diazo-etano, siano pure raffreddate con anidride carbonica solida. In queste condizioni il loro miscuglio si decolora all'istante e lo sviluppo gassoso che contemporaneamente si produce è tanto energico da simulare un'attivissima ebollizione dell'etere. Il prodotto di reazione — un liquido bruno, di odore poco gradito, che per raffreddamento non si rapprende in massa solida, o mostra solo qualche grumetto cristallino — contiene una quantità ben piccola del nitrile solido non eterificato; infatti sottoposto alla distillazione frazionata, a 30 mm., passa per la maggior parte a 100°-110° e fornisce solo poche goccie di un liquido bollente a 160° e che, dal punto di fusione 204°, si riconosce per il ciano-c-metil-osotriazolo sopra descritto. Infine, se l'esperienza è disposta in modo che il cianogeno gassoso gorgogli molto lentamente (da un piccolo gassometro) in una soluzione eterea anche fredda, ma concentrata, di diazo-etano, il prodotto che si ricava, a reazione (decolorazione) completa, è esclusivamente il liquido oleoso cennato. Questo liquido dopo una prima distillazione a pressione ridotta mostrava a 28 mm. il p.eb.costante 105°, epperò risulta completamente identico al prodotto che si ricava dal ciano-c-metil-osotriazolo per eterificazione col diazo-etano.

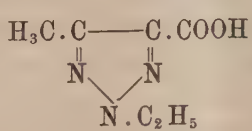
Gr. 0,1228 di sostanza fornirono cmc. 42,7 di N misurati a 15° ed a 764^{mm}.
Gr. 0,2200 di sostanza fornirono gr. 0,3010 di cloro-platinato ammonico.

Su cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_6H_8N_4$
N	40,96	41,17
—CN	16,02	19,11

Il ciano-c-metil-n-etil-osotriazolo è un liquido oleoso, incoloro, di odore aromatico gradevole. Non è mescibile con l'acqua, si mescola invece con l'alcool, con l'etere, col benzolo. Ha reazione neutra. Riscaldato con potassa concentrata svolge ammoniaca.

Acido c-metil-n-etil-osotriazol-carbonico.



Dopo un conveniente riscaldamento del nitrile eterificato con acido solforico al 25 %, il liquido solforico raffreddato abbandona buona parte dell'acido in forma di piccoli cristalli aghiformi. La rimanente parte può ancora ricavarsi neutralizzandosi il liquido acido con carbonato potassico (in presenza di metil-orange) ed estraendosi con etere il residuo di svaporamento.

Cristallizzato dal benzolo diede all'analisi i seguenti risultati:

Gr. 0,2102 di sostanza fornirono gr. 0,3571 di CO_2 e gr. 0,1130 di H_2O.
Gr. 0,0841 di sostanza fornirono cmc. 19,6 di azoto misurati a 16° ed a 759^{mm}.

Su cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_6H_8N_2O_2$
C	46,33	46,45
H	5,97	5,80
N	27,13	27,09

L'acido c-meti-n-etil-osotriazol-carbonico forma piccoli aghi bianchi splendenti, solubilissimi in etere, alcool, acetone e cloroformio, un po' solubili in benzolo ed in acqua, quasi insolubili in etere di petrolio. Fonde a 131° e nel vuoto distilla inalterato. Ha reazione acida, decompone i carbonati; col nitrato mercuroso dà un precipitato bianco.

Sale di calcio. Venne ottenuto sotto forma di polvere bianca, cristallina, solubilissima in acqua ed in alcool, saturandosi la soluzione acquosa dell'acido con carbonato di calcio puro e svaporandosi a secco, su bagnomaria, il liquido filtrato. Il prodotto disseccato a 120° fino a peso costante diede all'analisi il seguente risultato:

Gr. 0,2356 di sale fornirono gr. 0,0924 di $CaSO_4$.

Su cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_6H_8N_2O_2$ ca
Ca	11,53	11,49

Geologia. — *Azzurrite e Malachite dei dintorni di Lagonegro in Basilicata.* Nota del Corrispondente Giuseppe De Lorenzo.

L'ing. Giovanni Bruno, che ora dirige i lavori del grande acquedotto pugliese, una ventina d'anni fa, dimorando in Basilicata, fece nel circondario di Lagonegro una preziosa raccolta di osservazioni geologiche, di fossili e di rocce, tra cui sono specialmente degni di menzione e considerazione alcuni frammenti di rocce mineralifere, provenienti dal Timpone Rosso presso Lagonegro.

Sono pochi pezzi, di forma lenticolare, di una roccia silicea, scistosa e scura, d'aspetto ftanitico, con variazioni rossigne brune, come di diaspro. Tutta la roccia è traversata da numerose e sottili vene di quarzo latteo o bruno, ferrifero, dello spessore di qualche millimetro e comunemente normali ai piani di scistosità della roccia, in modo da rivelare a colpo d'occhio la loro origine, dovuta a deposizione idrica di silice nelle fratture della roccia.

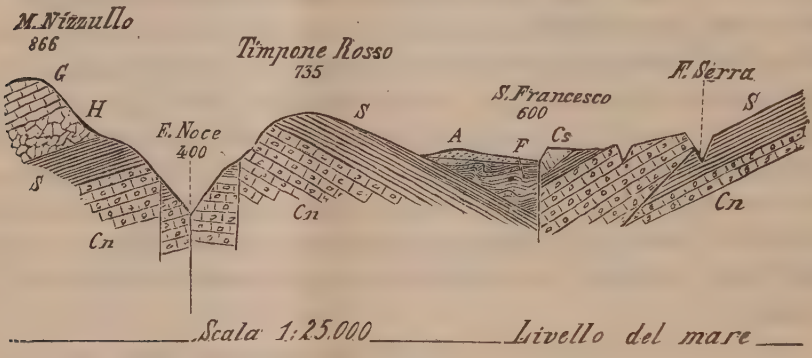
Non mancano però vene e noduletti di quarzo intercalati tra i piani di scistosità, ma sono più rari. Sia lungo i numerosissimi piani di frattura, semplici o riempiti da vene di quarzo, che lungo le facce di scistosità, la roccia è tutta spalmata di un minerale verde malva, a cui in minore proporzione, ma sempre in rilevante quantità, è associato un minerale azzurro di smalto: qua e là poi si notano macchie di un rosso rameico e di un rosso di ruggine e brune polverulente.

Queste ultime hanno tutta l'apparenza della limonite e forse anche della cuprite o della tenorite. Le incrostazioni e le vene verdi ed azzurre danno egualmente polveri, che fanno effervescenza con gli acidi e si sciolgono nell'ammoniaca, colorandola in azzurro. Non v'è quindi dubbio, che si tratti di carbonati di rame, e propriamente di malachite e d'azzurrite. La prima non è mai cristallizzata, ma forma solo incrostazioni terrose e foliacee e vene fibrose, con splendore sericeo e colore smeraldino, più chiaro nella scalfittura. L'azzurrite invece si presenta in vene più massiccie, ed in granuletti cristallini di splendore vitreo, ed a volte anche si trova in qualche piccola geode, associata a cristallini di quarzo, in cristallini prismatici e tabulari, non più grossi di un millimetro, con poche facce, in cui è possibile discernere (110) associata con (101).

Dal modo di presentarsi risulta chiaro, che la malachite proviene in grande parte dall'azzurrite, per assorbimento di H_2O. Ma sia la malachite che l'azzurrite di queste rocce debbono provenire da altro minerale di rame: probabilmente da calcopirite, per azione di acque carboniche, come indica l'associazione con limonite e la presenza di qualche piccolo ottaedro azzurro, che sembra la pseudomorfosi del doppio tetraedro della calcopirite. L'aspetto complessivo della roccia mineralifera, a colori vivaci, può ricordare in certo modo i *mentales di color*, che sono appunto i minerali d'alterazione dei filoni cupriferi del Chile. Per discuterne però la genesi è necessario esaminare prima bene la giacitura di queste rocce prese in esame.

Di esse ora non altro si sa, che provengono dal Timpone Rosso, dove io stesso ricordo a suo tempo di averne visto qualche esile venuzza. Il Timpone Rosso è un colle ad occidente di Lagonegro, lungo, da nord a sud, poco più di un chilometro ed alto 735 m. sul livello del mare. Ad occidente esso è tagliato ripidamente dalla profonda gola del fiume Noce, che scorre a circa 300 m. sotto la sua cima ed a più di 400 m. sotto la cima del Nizzullo, che sta di fronte. Gli strati più bassi, segati dal fiume, sono rappresentati da grossi banchi di calcari a noduli di selce, che gradatamente verso l'alto s'alternano con scisti marnosi, argillosi e silicei e finiscono col passare ad un complesso sovraincombente di scisti argillosi e silicei di colore prevalentemente rosso, che costituiscono la parte superiore del monte, al quale danno il nome. Il complesso dei calcari a noduli di selce e dei sovrastanti e concordanti scisti rossi appartiene alla parte superiore del Trias medio, o

piano *ladinico* di Bittner, che fa quasi da passaggio al Trias superiore. Sia i calcari che gli scisti, attraversati da fratture, che li fanno scendere a gradinata verso il fiume Noce, alzano appunto verso questo fiume le testate dei loro strati ed inclinano poi fortemente ad oriente, dove s'immergono sotto un lembo di argilla scagliosa e scisti argillosi del Flysch eocenico superiore, che riempie la breve vallecola di S. Francesco, ad occidente del paese, ed è in basso, sul piazzale della stazione ferroviaria, a sua volta sormontata dalle antiche alluvioni del fiume Serra, che ora scorre una cinquantina di metri più in basso.



Cn. Calcari a noduli di selce del piano ladinico. — *S.* Scisti silicei. — *Cs.* Calcari a scogliera intercalati negli scisti silicei. — *H.* Hauptdolomit. — *G.* Calcari giuresi. — *F.* Flysch eocenico superiore con rocce ofiolitiche alterate. — *A.* Antiche alluvioni del fiume Serra.

Siccome tra le argille e le arenarie del Flysch eocenico si trovano anche straterelli di galestri e rocce silicee, e siccome nello stesso materiale eocenico, scavando ad una profondità di oltre venti metri sotto una delle pile del viadotto ferroviario sul S. Francesco, rovinato appunto per la franabilità delle argille, si trovarono materiali verdi e rossastri, provenienti probabilmente da rocce ofiolitiche profondamente alterate (che si trovano poi più fresche ed *in situ* a pochi chilometri di distanza, fra Trecchina e Lauria), si potrebbe credere che le rocce cuprifere provengano appunto dall'Eocene e siano in relazione col materiale ofiolitico: come avviene appunto pei giacimenti cupriferi dell'Appennino settentrionale.

Ma il modo di presentarsi di questi giacimenti è diverso; e nel nostro Eocene ancora non si sono trovate tracce di minerali di rame in tali condizioni. D'altra parte la roccia silicea da me esaminata mostra chiaramente la sua affinità con quelle che costituiscono il Timpone Rosso: quasi certamente quindi anch'essa proviene da quegli strati del Trias.

In tale caso le tracce di minerali cupriferi di Lagonegro più che ai giacimenti associati con le rocce basiche eoceniche dell'Appennino settentrionale

rassomigliano a quelle del Trias delle Alpi Apuane; come si può immediatamente scorgere leggendo la descrizione, che ne dà Bernardino Lotti a pag. 102 e seg. del suo volume su *I depositi dei minerali metalliferi*, Torino, 1903.

I minerali cupriferi delle Alpi Apuane, scrive il Lotti, sono intimamente associati alla formazione scistosa immediatamente sovrapposta ai marmi apuani e riferibile alla parte superiore del sistema triasico. Essa consta di arenarie scistose, di scisti e calcescisti verdi e violetti e di strati diasprini rossastri. La pirite e la calcopirite sono disseminate in minime particelle negli scisti argillosi verdi o concentrate in filocelli e in vene a matrice di quarzo, e più raramente di calcite, che traversano gli scisti stessi. Questi filoni non penetrano mai nei calcari marmorei, ma rimangono sempre collegati alla formazione scistosa, di cui seguono le pieghe e le dislocazioni. Presso San Viano queste rocce non racchiudono vene o filoni, ma sono impregnate di minute particelle di calcopirite e presentano per estesi tratti delle efflorescenze di carbonato di rame. Queste concentrazioni filoniformi cuprifere sono numerose e sparse sopra una vasta superficie nei dintorni di Vagli, sempre però limitate alla formazione degli scisti triasici, e traccie cuprifere si manifestano altresì, per mezzo di efflorescenze di carbonato verde, in tanti altri punti delle Alpi Apuane, dove compariscono tali scisti, come, ad esempio, al Passo di Sella, a Corfigliano, nello Stazzanese e in Arni. E non soltanto nelle Alpi Apuane questa formazione è cuprifera; nel Monte Pisano si trova cogli stessi caratteri di quella dei dintorni di Vagli e quivi pure presenta in vari punti efflorescenze di carbonato di rame. Lo stesso verificasi negli scisti analoghi del trias superiore nella Montagnola Senese presso Marmoraia. È degno di nota il fatto che i minerali metallici di questi giacimenti sono costituiti esclusivamente da calcopirite con poca erubescite, da pirite e da ossido di ferro. Non vi ha traccia degli altri solfuri che nei filoni metalliferi ordinari accompagnano il solfuro di rame. Dall'insieme dei quali fatti sembra doversi concludere che questi giacimenti cupriferi delle Alpi Apuane sono intimamente collegati alla roccia che li racchiude. Dalle minute particelle cuprifere in esso diffuse si passa a piccole concentrazioni venuliformi e quindi a filoncelli ben caratterizzati. I minerali di ferro e di rame disseminati nella roccia debbono quindi riguardarsi come originari e contemporanei alla sua sedimentazione; le vene ed i filoni sono indubbiamente posteriori e rappresentano il prodotto di concentrazione di quelle particelle nelle fratture della roccia per opera delle acque sotterranee circolanti.

Non altra origine hanno avuto i carbonati di rame degli scisti silicei triasici di Lagonegro ed i noduli di solfuri di rame e ferro, da cui quelli sono derivati. E questo è un altro punto di contatto tra il Trias della Basilicata e quello delle Alpi Apuane, di cui già altrove ho indicato le rassomiglianze di rocce, di fossili e di tettonica.

Ma, se i minerali cupriferi delle Alpi Apuane non hanno alcuna importanza industriale, ancora meno, se è possibile, ne avranno quelli di Lagonegro, che si riducono a tracce quasi impercettibili. Avviene di essi in più gravi proporzioni quel che avviene dei giacimenti di lignite e di petrolio o di bitume dell'Italia meridionale, di cui quasi nessuno può servire per ora ad altro fuor che ad usi locali, se pure! Sarebbe forse il caso di vedere, se gli scisti ittiolitiferi bituminosi del Trias superiore di Giffoni in provincia di Salerno, di cui il prof. Bassani ha dimostrato l'equivalenza con quelli similissimi di Seefeld nel Tirolo, contengano, al pari di quelli, l'ittiolo. Ma forse anche questa è una speranza vana e l'Italia meridionale, nello stato attuale delle nostre conoscenze dei materiali utili della Terra, deve rinunziare ad ogni speranza di un qualsiasi vasto sfruttamento di ricchezze minerarie.

Geologia. — *Sopra i supposti giacimenti granitici dell'Apennino Parmense.* Nota del Corrispondente C. Viola e di D. Sangiorgi.

Allo scopo di organizzare una o più escursioni per i geologi e petrografi che converranno a Parma in occasione del congresso promosso dalla Società Italiana per il progresso delle scienze, abbiamo visitato le località dell'Apennino parmense che a nostro giudizio possono offrire un maggior interesse, sia per questioni importanti di geologia non ancora perfettamente chiare e solute che ad esse si connettono, sia per la presenza in quantità notevole di rocce caratteristiche o di rocce non comuni nel nostro Apennino.

Le formazioni serpentinose, che assumono nel parmense uno sviluppo notevole e caratteristico, e le rocce e le formazioni che direttamente o indirettamente vi si collegano o si presume vi si colleghino, sono state principalmente oggetto delle nostre osservazioni e dei nostri studi. I graniti appunto che quivi si rinvengono generalmente al contatto o in connessione con le formazioni serpentinose, hanno particolarmente richiamato la nostra attenzione; e dopo averli osservati in tutti i loro particolari, abbiamo desiderato riferire sui fatti accertati e sulle osservazioni eseguite, affinchè i geologi e i petrografi che prenderanno parte alle escursioni siano attirati vieppiù e possano a lor volta controllare quanto abbiamo creduto di stabilire.

I cosidetti graniti dell'Apennino devono la loro importanza al fatto che dopo le scarse, ma abbastanza esatte notizie e osservazioni del Pareto (1), altri geologi dopo di lui credettero di dover riaprire la questione che sem-

(1) L. Pareto, *Sur les subdivisions que l'on pourrait établir dans les terrains tertiaires de l'Apennin septentrional.* Bull. de la Soc. Géol. de France, 2ª ser., t. XII, pag. 215.

brava chiusa e definita, dando luogo a discussioni ed enunciando ipotesi diverse tanto sulla natura quanto sull'origine di detti graniti.

Vari sono i giacimenti eocenici in cui si rinviene il granito o diciamo meglio i graniti. Si citano a tale intento il Groppo del Vescovo nell'alta valle del Baganza, il Groppo Maggio nella valle della Manebiola affluente del Taro; e noi possiamo aggiungere che graniti si rinvengono ancora sulle vette e sulle falde che coronano il pittoresco abitato di Bergotto pure nella valle della Manebiola; inoltre sul crinale che, girando intorno a Groppo Maggio, va verso Gorro.

Forse facendo più minute ricerche verranno alla luce altri giacimenti in cui non mancano graniti: giacimenti di più o meno importanza secondo la loro estensione, la loro potenza, e la loro natura delle rocce.

I due giacimenti più importanti sono quelli di Groppo del Vescovo e di Groppo Maggio. Su quest'ultimo è in corso una Nota di uno di noi nel Bollettino della Società Geologica Italiana, ed è superfluo ripetere quanto è in essa riferito. Anzi avendo i due giacimenti tra loro strette analogie, valga per l'uno, per le generalità, quanto qui si dice dell'altro.

Per varie ragioni fra tutti primeggia il giacimento di Groppo del Vescovo, forse così chiamato, perchè veduto da val di Magra, sembra un vescovo in cocolla.

Colla scorta delle descrizioni che esistono di questo giacimento non è facile rinvenirlo, così esse sono poco esatte e anche contradditorie.

Pareto [1] cita Groppo del Vescovo e asserisce che in quella località non esiste il granito in posto; il Del Prato [2] lo ammette e scrive anzi che al Groppo del Vescovo il granito si presenta sulla cima del monte fortemente denudato in torri e guglie. Ora sulla cima del monte (cresta del Groppo del Vescovo e crinale dell'Apennino) non vi è granito. Le torri e le guglie di cui fa cenno il Del Prato, sono di calcare marnoso eocenico a strati rialzati verso la valle di Magra. Il De Stefani [3] parla bensì in più pubblicazioni importantissime e a lungo dei graniti parmensi, ma non ne precisa nè la natura nè la località, sicchè dalle sue descrizioni non si può trarre nulla di concreto per il caso del Groppo del Vescovo o di Groppo Maggio. Così pure il Sacco [4] si limita a citare le località diverse dell'Apennino emiliano in cui si rinvengono graniti.

[1] Loc. cit.

[2] A. Del Prato, *La geologia dell'Apennino parmense*. R. Istituto Lombardo, Rendiconti, serie II, vol. XV, fasc. VII, pag. 8.

[3] C. De Stefani, *Le rocce serpentinose della Garfagnana*. Boll. R. Comm. geol. d'Italia, vol. VII, pag. 16; *Sulle serpentine e sui graniti eocenici superiori dell'alta Garfagnana*, Boll. R. Comm. geol. d'It., vol. IX, pag. 19; *Le rocce eruttive dell'Eocene superiore nell'Apennino*. Boll. Soc. geol. d'It., vol. VIII, 1889, pag. 213 e seg.

[4] F. Sacco, *L'Apennino settentrionale* (*Parte centrale*). Boll. Soc. geol. it., vol. X, 1891, pag. 283 e seg.

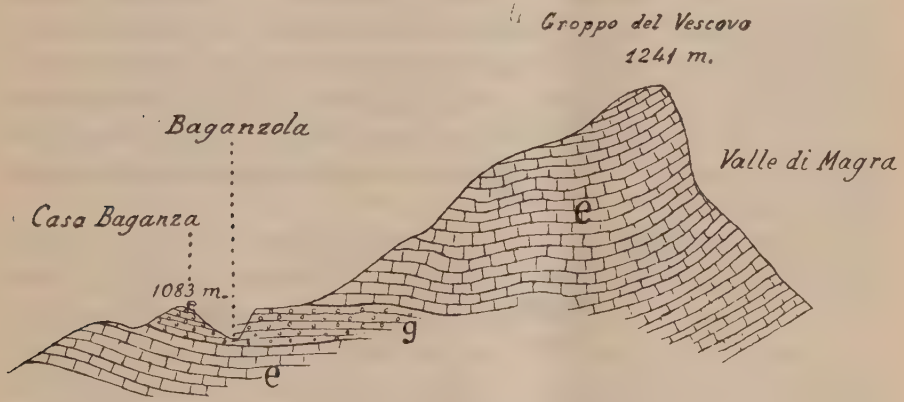
Il Taramelli (1) ricordando più volte i graniti del nostro Apennino, non dà indicazioni topografiche precise sulla loro giacitura. E accettando egli l'opinione del Pareto, considera giustamente i graniti dell'Apennino come conglomerato. E ancora noi possiamo effettivamente provare con numerosi fatti che il cosidetto granito del Groppo del Vescovo è un agglomeramento di frantumi.

Il giacimento in parola non ha un'estensione molto grande, nè una grande potenza, benchè superi gli altri giacimenti analoghi della regione; esso sbarra, nella sua parte a monte, la valle del Baganzola, formando un piccolo salto. Si può girarlo, visitarlo ed esaminarlo tutto, e direi anzi impossessarsene completamente in una breve gita di poche ore, senza lasciare inosservata alcuna traccia di esso. Prendendo le mosse dalla cresta del Groppo del Vescovo, ove si può accedere comodamente p. es. dal passo della Cisa, e scendendo verso il Baganzola o meglio verso casa Baganza, si incontrano sulle falde del monte verso il letto del piccolo torrente un ammasso caotico di blocchi di granito isolati, i quali non chiariscono bene la natura del giacimento in questione; ma nei fossi laterali si può osservare in alcuni punti il granito associato alle arenarie quarzifere e feldspatiche.

Là dove il giacimento sbarra il Baganzola formando il salto di cui si è detto sopra, fu tempo addietro aperta un cava forse con la speranza di ricavarvi del granito omogeneo. In questa cava, ora abbandonata, il giacimento a base di granito apparisce chiaramente quale esso è, vale a dire un assieme, un agglomerato di frantumi di graniti di tipo diverso. Esso non è infatti una roccia massiccia perfettamente omogenea, nè tale e poi suddivisa da infinite fessure riempite di tritume della stessa roccia, posteriormente, per effetto delle acque, ovvero interrotta da qualche frantume di roccia sporadica. I frammenti che la compongono non sono di una sol specie di roccia: vi si scorgono all'opposto varie specie di granito, granitite a piccoli e a grandi elementi, pegmatiti, apliti, graniti porfirici, felsiti quarzifere grigie aventi nel I tempo quarzo e ortoclasio; oltre di queste roccie massiccie in alcuni massi troviamo subordinatamente, ma pur abbastanza di frequente, frammenti di arenarie quarzifere, analoghe a quelle dell'Eocene, e calcari pure di aspetto prettamente eocenico. Tutti questi frammenti eterogenei, per lo più a spigoli vivi, ma anche sovente arrotondati, di dimensioni svariate, ora notevolmente grandi ora relativamente piccoli, sono rinsaldati assieme dagli elementi stessi del granito; e rinsaldati cosi, dànno luogo a un giacimento che a primo aspetto e a veduta non troppo accurata ha tutta l'apparenza di un massiccio granitico, nella guisa che fu tale anche ritenuto da varî geologi e buoni osservatori.

(1) T. Taramelli, *Sulla formazione serpentinosa dell'Apennino pavese.* Mem. d. R. Acc. dei Lincei, ser. 3ª, vol. II, Roma, 1878; *Del granito nella formazione serpentinosa dell'Apennino pavese.* Atti R. Ist. lomb. di scienze e lettere, ser. 2ª, vol. IX, Milano, 1878.

E tanto è più facile cadere in tale errore di giudizio, inquantochè si trovano massi isolati, spesso di notevoli dimensioni, provenienti certamente dal conglomerato in questione, che o sono completamente formati da un sol tipo di granito, o gli elementi diversi sono così scarsi da non essere avvertiti che dietro esame minuto e accurate osservazioni, non sempre possibili attesa la scabrosità dei luoghi. Effettivamente dunque l'assieme del giacimento altro non è che un conglomerato, diverso dai conglomerati a roccie cristalline, i quali estesissimi appariscono nel versante tirreno dell'Apennino meridionale, ma pur tuttavia un conglomerato. Abbiamo percorso il Baganzola passo passo per accertarci di queste nostre prime osservazioni. E anche là ove grandi blocchi di questo terreno è accumulato caoticamente alla rinfusa, abbiamo dovuto constatare che i blocchi sono massi staccati da conglomerato, il quale



e = Calcari marnosi in prevalenza.
g = Conglomerato granitico.

riposa sopra i calcari marnosi e le marne dell'Eocene. Nel Baganzola gli strati di conglomerato sono potenti di parecchi metri e di un aspetto così perfettamente clastico, che non ne può lasciare un dubbio a chicchessia. Il conglomerato è ricoperto dalle medesime rocce eoceniche che si trovano alla base di esso, di guisa che si deve ritenere che il conglomerato sia un banco abbastanza potente intercalato con concordanza nell'Eocene, come è rappresentato nella figura annessa.

Aveva perciò ragione il Pareto (1) quando scriveva, parlando del Groppo del Vescovo, che « le massif de cette roche (granite), qu'on disait se trouver sur la chaine centrale, près de la Cisa et former la montagne appelée Groppo del Vescovo, n'existe pas réellement ». E dopo aver detto che la montagna è invece di calcare, come è realmente nella sua massima parte, proseguiva affermando che di granito non esiste traccia « excépté quelques cailloux roulé

(1) Loc. cit.

compris dans une espèce de conglomérat ou de brèche qui est ici réuni, comme près de Cassio, aux calcaires de l'époque ».

Qui realmente nasce il dubbio se il Pareto abbia visto il conglomerato in posto, ovvero solo qualche masso o ciottolo erratico. Il giacimento si estende e si può seguire nel Baganzola per qualche centinaio di metri, e non è quindi il caso di parlare di *quelques cailloux roulé*.

Come nemmeno è paragonabile, nella sua generalità, il conglomerato di Groppo del Vescovo con quello di Cassio, perchè in quest'ultimo i singoli elementi del conglomerato sono quasi sempre assai minuti, abbastanza uniformi, e l'elemento granitico, pure costituendo una parte essenziale, non ha sugli altri una prevalenza così assoluta, come nel conglomerato di Groppo del Vescovo.

Concludendo e riassumendo dunque il giacimento del Groppo del Vescovo, il quale da alcuni è stato ritenuto un granito come roccia massiccia, ci apparisce ed è all'incontro un vero conglomerato costituito in prevalenza di granito, ma non di una sola varietà di granito, bensì di diverse varietà: in via subordinata vi troviamo altre rocce, parte eruttive, come diabasi, parte sedimentarie, come calcari; il conglomerato è intercalato negli strati marnoso-calcarei dell'Eocene.

Ci siamo dilungati un poco sopra il conglomerato del Groppo del Vescovo anche per questo fatto, che esso non è nè sopra, nè sotto, nè vicino a rocce verdi, almeno in modo visibile, quali serpentine, diabasi, gabbri ecc.

Il conglomerato analogo di Groppo Maggio, i grumi granitici attorno a Monte Penna, a Monte Nero, a Monte Ragola, quelli presso Boccolo dei Tassi, Bedonia, Vianino, per non parlare dei numerosi più lontani del bobbiese, hanno tutti una certa comunanza o relazione con le zone ofiolitiche dell'Apennino. Per essi apparisce giustificato quindi l'ipotesi felice del Taramelli (1) che i graniti rappresentino la *roccia d'imballaggio* di roccie eruttive. Ma quello del Groppo del Vescovo non può avere la medesima origine. È ben vero che il Taramelli descrive in più luoghi (2) conglomerati granitici lontani essi pure da masse ofiolitiche: quali i conglomerati dell'Apennino pavese presso Borgoratto, quelli presso Voghera e tanti altri: ma essi sono intercalati nelle argille scagliose, sull'origine delle quali vi è ancora incertezza. Il Taramelli per assegnare anche a questi conglomerati granitici uguale origine degli altri che sono al contatto con le ofioliti, ammette l'ipotesi che sotto alle argille scagliose comprendenti i graniti, vi possano essere masse ofiolitiche le quali appunto dalle profondità terrestri avrebbero strappati e sollevati detti conglomerati.

(1) T. Taramelli, *Della posizione stratigrafica delle rocce serpentinose nell'Appennino.* R. Accad. Lincei, Transunti 1884.

(2) T. Taramelli, *Sulla formazione serpentinosa* ecc. ecc.; *Del granito nella formazione* ecc. ecc.

Comunque non avendovi per il conglomerato granitico di Groppo del Vescovo la presenza delle argille scagliose, almeno per quanto ci è dato a vedere, pare a noi che difficilmente sia applicabile ad esso la felice ipotesi invocata dal Taramelli per altri graniti. Noi crediamo che una teoria sulla sua genesi, deve rispondere bene ai seguenti fatti:

1. il conglomerato è costituito di varie specie di rocce cristalline e sedimentarie;

2. i suoi elementi sono in prevalenza grossi e spesso non arrotondati;

3. intorno ai frammenti del conglomerato non esiste alcuna alterazione dovuta al calore di una roccia fusa in cui potessero essere stati inglobati;

4. infine in vicinanza del conglomerato granitico non esiste alcuna roccia eruttiva.

È evidente che i frammenti di rocce granitiche appartenenti al conglomerato sono stati staccati da un massiccio non molto distante da esso. Se questo massiccio abbia esistito prima della deposizione dell'Eocene o di una parte di esso, e sia poi stato ricoperto dall'Eocene, è un'ipotesi lecita ma non controllabile con l'osservazione, e perciò di poco valore.

A noi per ora basta di avere constatato i fatti che ci sembrano interessanti, e per corroborarli meglio daremo in una prossima Nota l'analisi microscopica delle varie rocce da noi raccolte nel conglomerato del Groppo del Vescovo, con alcune riproduzioni di sezioni sottili.

Matematica. — *Alcune proposizioni fondamentali per la geometria sulle varietà algebriche.* Nota di Francesco Severi, presentata dal Socio C. Segre.

La conoscenza abbastanza ampia che si possiede ormai delle funzioni algebriche di una e di due variabili, non permette di intuire sempre per analogia le corrispondenti proprietà per le funzioni di tre o più variabili, se si eccettuano alcuni teoremi, i quali, per la natura stessa delle dimostrazioni, si possono ritenere noti per varietà algebriche di dimensione qualunque. Sono tra questi, il teorema relativo all'unicità del sistema lineare completo cui appartiene una data funzione razionale dell'ente, il Restsatz, il teorema fondamentale dell'aggiunzione, ecc.

Altre proposizioni di geometria sopra una varietà, appariscono invece addirittura inattese. Basti citare qualche teorema in cui mi sono imbattuto in alcune ricerche sulle varietà, che mi propongo di esporre qui sommariamente, riservando gli sviluppi ad un altro lavoro.

Così ad esempio, mentre il genere aritmetico di una superficie non è legato ai caratteri del sistema canonico (grado e genere), il genere aritmetico

di una varietà a tre dimensioni si può esprimere mediante il grado e il genere aritmetico del sistema canonico; mentre il genere aritmetico di una superficie non supera mai il genere geometrico, per una varietà a tre dimensioni il genere aritmetico può essere minore, uguale o maggiore rispetto al genere geometrico; mentre una superficie con un gruppo permutabile ∞^2 di trasformazioni birazionali (superficie di Picard), ha il genere geometrico diverso dall'aritmetico, una varietà di Picard a tre dimensioni (varietà con un gruppo permutabile ∞^3) ha i due generi tridimensionali uguali; ecc. ecc.

Tuttavia le ricerche che esporrò attorno alle varietà a tre dimensioni, lo studio di qualche esempio e alcune considerazioni generali sulle varietà di dimensione qualunque, permettono d'intravedere le proprietà più notevoli delle varietà superiori, e in particolare mostrano come le analogie più spiccate si ritrovino tra le varietà la cui dimensione ha la stessa parità. Così ad esempio, per le varietà a quattro dimensioni il genere aritmetico torna ad essere indipendente dai caratteri del sistema canonico.

Ma di queste analogie mi occuperò nel lavoro più esteso.

1. *Generi virtuali di una superficie — Caratteri di un sistema lineare.* Sulle superficie algebriche uno dei concetti più fecondi (dovuto al Noether) è quello relativo al genere virtuale di una curva. Similmente sopra una varietà algebrica V a tre dimensioni, si hanno da considerare i *generi virtuali, aritmetico e geometrico, di una superficie.*

Tralasciando di definire i generi di una superficie di cui si considerino come inesistenti alcune singolarità, ci fermeremo al caso di una superficie composta di due parti F, F_1. Se p_a, p'_a sono i generi aritmetici delle due parti e π il genere (virtuale) della curva ad esse comune, il genere aritmetico (virtuale) della superficie composta è

$$x_a = p_a + p'_a + \pi \quad (1). \tag{1}$$

Quanto al genere geometrico (virtuale) della stessa superficie, esso è espresso da

$$x_g = p_g + p'_a + \pi, \tag{2}$$

purchè però si ammetta che F appartenga ad un sistema continuo (al-

(1) Di questa formula trovasi un caso particolare al n. 4 *b*) della mia Nota: *Su alcune questioni di postulazione* (Rendiconti di Palermo, 1903): il caso cioè in cui F, F_1 costituiscano la completa intersezione di $r-2$ forme dello S_r. Ma la dimostrazione pel caso generale non è così semplice come lo potrebbe far supporre il fatto che il sig. Pannelli nella sua Nota: *Sopra alcuni caratteri di una varietà algebrica a tre dimensioni* (questi Rendiconti, seduta del 6 maggio 1906), dichiara di averla omessa per brevità. La dimostrazione stessa si troverà (in generale per varietà qualunque) nel mio lavoro più esteso.

meno ∞^1) di grado > 0. Se della stessa proprietà gode anche F_1, si ha naturalmente

$$x_g = p_a + p'_g + \pi,$$

p_g, p'_g essendo i generi geometrici di F, F_1.

La formola (2) si deduce subito dalla (1), in virtù del teorema (di Castelnuovo-Enriques), che avrò occasione di richiamare più tardi, concernente l'irregolarità superficiale di V.

Dato su V un sistema lineare $|F|$, oltre al genere aritmetico di F (calcolato riguardando eventualmente come inesistenti alcune singolarità base), si hanno da considerare i caratteri virtuali seguenti del sistema $|F|$:

il « grado », cioè il numero delle intersezioni di tre superficie del sistema fuori della base assegnata;

il « genere », cioè il genere (virtuale) della curva comune a due superficie del sistema fuori della base assegnata.

Si può facilmente dare di questi caratteri definizioni che abbiano senso anche quando $|F|$ ha la dimensione 0 o 1, analogamente a ciò che si fa sulle superficie.

Si ottengono immediatamente le formole che esprimono il grado e il genere del sistema lineare $|F + F_1|$ somma di due altri $|F|, |F_1|$. Quanto al genere aritmetico del sistema somma, esso è dato dalla (1).

2. *Generi della varietà* V — *Le due irregolarità.* Sopra una varietà V, a tre dimensioni, si hanno anzitutto i generi considerati da Noether (1) e cioè:

a) *Il genere geometrico tridimensionale* P_g: numero delle superficie canoniche linearmente indipendenti, od anche — sotto forma proiettiva, e supponendo la V, d'ordine n, immersa nella S_4 — numero delle forme aggiunte d'ordine $n - 5$ linearmente indipendenti. Il genere P_g è invariante rispetto a tutte le trasformazioni birazionali delle varietà (Nöther, Enriques).

b) *I caratteri del sistema canonico* (genere superficiale, genere e grado). Si può dare di essi una definizione aritmetica, considerandoli come caratteri delle superficie (virtuale, per $P_g = 0$) $F' - F$, ove F' è una superficie del sistema aggiunto ad $|F|$. Si ottengono allora tre invarianti $\Omega_0, \Omega_1, \Omega_2$, corrispondenti rispettivamente al grado, genere, genere aritmetico di $F' - F$. Essi coincidono coi caratteri di Nöther quando V sia priva di superficie eccezionali, che entrano come parti fisse in $|F' - F|$, e quando la superficie canonica sia regolare. Sono invarianti relativi: l'effetto prodotto su essi dalle trasformazioni che introducono superficie eccezionali, è stato studiato dal

(1) *Zur Theorie des eindeutigen Entsprechens algebraischen Gebilde* (Mathematische Annalen, Bd. VIII).

Pannelli (1). Veramente questi invarianti riduconsi a due soli distinti, perchè sussiste la relazione

$$2\Omega_1 - 2 = 3\Omega_0 ,$$

che si verifica facilmente (2).

Oltre gl'invarianti predetti si ha ancora:

c) Il genere aritmetico tridimensionale P_a: numero virtuale delle forme aggiunte d'ordine $n-5$ linearmente indipendenti. Supposto che la V sia dotata di singolarità ordinarie, cioè una superficie doppia D, con una linea tripla per V e per D, con un numero finito di punti quadrupli per V e per la linea tripla e sestupli per D, le forme aggiunte a V soddisfano semplicemente alla condizione di passare per D. Detta $\varphi(l)$ la postulazione della D per le forme d'ordine l assai alto, il genere aritmetico di V viene espresso dalla formola

$$P_a = \binom{n-1}{4} - \varphi(n-5) .$$

Ira il genere aritmetico tridimensionale P_a *e gl'invarianti* $\Omega_0, \Omega_1, \Omega_2$ *— i quali coincidono rispettivamente col grado, col genere e col genere aritmetico del sistema canonico tracciato sulla varietà* V, *quando questa sia priva di superficie eccezionali — passa la relazione fondamentale*

(3) $\quad 2P_a = \Omega_0 - \Omega_1 + \Omega_2 + 4$, ovvero: $4P_a = 2\Omega_2 - \Omega_0 + 6$ (3)

La via che si presenterebbe più naturale per verificare la (3), sarebbe di esprimere la postulazione φ e gl'invarianti Ω, mediante i caratteri proiettivi della superficie doppia D; ma per quanto sia utile di possedere tali espressioni, a cui una ricerca un po' minuta deve condurre senza gravi difficoltà, non è così ch'io ho ottenuto la (3). Darò un cenno più sotto della via seguita, la quale ha il vantaggio di presentare la relazione numerica collegata ad un fatto geometrico. Contemporaneamente ne risulterà l'invarianza assoluta del genere aritmetico P_a, cioè dell'espressione $\Omega_0 - \Omega_1 + \Omega_2 + 4$ (4).

Essendo invarianti i due generi tridimensionali, risulta pure invariante la differenza $P_g - P_a$, che si chiamerà *prima irregolarità* o *irregolarità tridimensionale* della varietà V.

(1) *Sopra gl'invarianti di una varietà algebrica a tre dimensioni*, ecc. (questi Rendiconti, seduta del 2 giugno 1906). Pel confronto col Nöther (quando V sia priva di superficie eccezionali) si ponga $\Omega_0 = p^{(4)}$, $\Omega_1 = p^{(3)}$, $\Omega_2 = p^{(1)}$, e pel confronto col Pannelli $\Omega_0 = \Delta^{(3)}$, $\Omega_1 = \Delta^{(4)}$, $\Omega_2 = \Delta^{(1)}$. Il carattere $p^{(2)}$ di Nöther (o l'invariante $\Delta^{(2)}$ del Pannelli) è uguale a $4\Omega_0 + 1$, e perciò è superfluo considerarlo.

(2) Pannelli, 1ª Nota citata, formola (23).

(3) Ero giunto da qualche tempo a questa relazione e l'avevo anche comunicata al prof. Enriques; ma occupato in altre ricerche e desideroso di completare gli studî che avevo intrapreso sulle varietà, ne avevo differito la pubblicazione.

(4) L'invarianza assoluta di quest'espressione trovasi pure dimostrata, seguendo una via ben diversa, nella 2ª Nota citata del sig. Pannelli.

L'irregolarità tridimensionale può essere anche negativa, cioè il genere aritmetico P_a *può essere maggiore del genere geometrico* P_g, come vedremo su esempi.

d) Un altro invariante assoluto della varietà V è stato introdotto recentemente dai signori Castelnuovo-Enriques (1). Estendendo leggermente un teorema dimostrato da questi Autori, si può enunciare che « tutte le « superficie (irriducibili) tracciate sulla V, hanno la stessa irregolarità, appena « si tratti di superficie variabili entro sistemi continui di grado > 0 ». Orbene, l'irregolarità di queste superficie, che è poi uguale al *numero degli integrali semplici di* 1^a *specie appartenenti a* V, si chiamerà *seconda irregolarità* o *irregolarità superficiale* della varietà.

3. *Il teorema di Riemann-Roch sopra una varietà a tre dimensioni.* Sopra una varietà a tre dimensioni *non è possibile* assegnare per tutti i casi neppure una disuguaglianza tra la dimensione r di un sistema, i suoi caratteri n, π, p_a, i (grado, genere, genere aritmetico, indice di specialità) e il genere P_a della varietà: già lo si arguisce dal fatto che non è possibile assegnare una disuguaglianza sempre valida, tra la dimensione effettiva $P_g - 1$ del sistema canonico e la sua dimensione virtuale $P_a - 1$.

Si riesce però a dimostrare che:

Sopra una varietà algebrica a tre dimensioni V, *la dimensione r di un sistema lineare completo* $|F|$ *di superficie* (*anche riducibili*), *il quale si possa considerare come l'aggiunto di una superficie* G, *appartenente ad un sistema continuo di grado* > 0, *soddisfa alla disuguaglianza*

$$r \geq n - \pi + p_a - P_a + 2, \tag{4}$$

ove n, π, p_a *denotano rispettivamente il grado, il genere, il genere aritmetico di* $|F|$ *e* P_a *il genere aritmetico di* V. *Esistono inoltre sistemi* $|F|$ *per cui vale il segno* $=$.

Un sistema (completo) per cui vale l'eguaglianza, è p. es. quello contenente totalmente le sezioni di V, supposta priva di singolarità nello S_d, con le forme d'ordine l abbastanza alto. Si dimostra anzi che il sistema di queste sezioni è esso stesso completo; e da ciò si deduce la *postulazione di* V *per le forme d'ordine* l.

Il secondo membro della disuguaglianza (4) si deve considerare come la *dimensione virtuale* del sistema (non speciale) $|F|$.

Indicando con $\overline{p}_a$ *il genere aritmetico virtuale della superficie* G, *di cui* $|F|$ *è l'aggiunto, si trova pure*

$$r \geq \overline{p}_a - 1 + P_a. \tag{5}$$

(1) *Sur les intégrales simples de première espèce d'une surface ou d'une variété algébrique à plusieurs dimensions* (Annales de l'École normale de Paris, 1906).

In particolare si può scegliere un tal sistema $|F| = |G'|$ che in corrispondenza ad esso valga il segno $=$ in ambedue le espressioni (4), (5), sicchè insomma risulti:

(6) $$\overline{p_a} - 1 + P_a = n - \pi + p_a - P_a + 2.$$

Esprimendo i caratteri n, π, p_a di F in funzione dei caratteri analoghi di G e della superficie (virtuale) $G' - G$, dalla (6) si deduce la relazione fondamentale (3):

$$2P_a = \Omega_0 - \Omega_1 + \Omega_2 + 4$$

enunciata al n. 2, *c*). E una volta stabilita questa relazione *si risale da essa alla* (6), *la quale risulta così dimostrata per ogni sistema aggiunto.*

L'invarianza del genere aritmetico segue dal fatto che P_a risulta il limite superiore delle espressioni invarianti $r - \overline{p_a} + 1$.

Dovendosi considerare come dimensione virtuale di un sistema di caratteri n, π, p_a, i, l'espressione

$$n - \pi + p_a - P_a + i + 2,$$

la

$$P_a - 1 = \Omega_0 - \Omega_1 + \Omega_2 - P_a + 1 + 2$$

risulta la dimensione virtuale del sistema $|G' - G|$, cioè del sistema canonico (essendo $i = 1$ l'indice di specialità di $G' - G$). Dunque:

La relazione fondamentale (3) *esprime che il genere aritmetico di* V *è il numero virtuale delle superficie canoniche linearmente indipendenti.*

Della relazione $\omega_2 = \omega_1 - 1$ tra i due invarianti del sistema $|C' - C|$ sopra una superficie, può darsi notoriamente un'interpretazione analoga.

4. *Relazioni tra certe deficienze e le irregolarità della varietà.* Dalla (5) segue anzitutto agevolmente che:

La deficienza δ *del sistema canonico segato sopra una superficie irriducibile* G *dal proprio sistema aggiunto* $|G'|$, *non supera la somma delle due irregolarità* q_1, q_2 *della varietà, ed esistono sistemi per cui il limite superiore è raggiunto*

Ne segue che *una varietà d'irregolarità superficiale nulla* ($q_2 = 0$) *ha sempre il genere geometrico non inferiore all'aritmetico* ($q_1 = P_g - P_a \geq \delta \geq 0$).

L'irregolarità superficiale di una varietà V è legata all'esistenza su questa di sistemi continui completi non lineari di superficie algebriche. Si sa anzi che « ogni sistema continuo completo è costituito da ∞^i sistemi lineari distinti, ove $i \leq q_2$ » (Castelnuovo-Enriques).

Applicando un procedimento già usato con successo sulle superficie (Enriques, Severi), si dimostra facilmente che *ogni sistema continuo completo di superficie, tracciato su* V, *ha il sistema caratteristico completo*, donde segue come immediato corollario che:

La deficienza δ_1 del sistema caratteristico di un dato sistema lineare $|F|$, appartenente a V, non supera l'irregolarità superficiale della varietà, ed esistono sistemi per cui il limite è raggiunto.

Assai più riposta è invece la dimostrazione di un'ultima disuguaglianza, di cui manca l'analoga sulle superficie:

La deficienza δ_2 della serie lineare segata sopra una curva caratteristica di un sistema $|F|$ dal sistema $|2F|$, non supera la somma delle due irregolarità di V ($\delta_2 \leq q_1 + q_2$); e vi sono sistemi per cui vale l'uguaglianza.

Ne consegue che sopra una *varietà completamente regolare*, come lo spazio ordinario, per ogni sistema lineare di superficie si ha $\delta = \delta_1 = \delta_2 = 0$.

5. Esempi. 1) *Varietà V delle coppie di punti di una superficie F e di una curva C.* — Ivi si ha un fascio Σ, identico a C, di superficie F_0 identiche ad F, ed una congruenza lineare π, identica ad F, di curve C_0 identiche a C e seganti le F_0 in un punto.

Una superficie canonica di V si ottiene aggiungendo alle superficie formanti entro Σ un gruppo canonico, la superficie riempita dalle ∞^1 curve che entro π dànno un ente canonico.

Essendo p_g, p_a, ω gl'invarianti di F e p il genere di C, *gl'invarianti di V hanno i valori*:

$$P_g = p_g p \ , \ \Omega_0 = 6(p-1)(\omega-1) \ , \ \Omega_1 = 9(p-1)(\omega-1)+1 ,$$
$$\Omega_2 = 3(p-1)(\omega-1)+2(p-1)p_a+2p-3 \ , \ P_a = (p-1)p_a + p .$$

E poichè gl'integrali doppi di 1ª specie appartenenti a V, provengono sia dagl'integrali doppi di F, come dalle combinazioni degl'integrali semplici di F e degl'integrali abeliani di C, così il numero di questi integrali vien dato da $p_g + p(p_g - p_a)$.

Calcolando la differenza tra il numero degli integrali doppi ed il numero degli integrali semplici di 1ª specie appartenenti a V, si trova precisamente:

$$\{p_g + p(p_g - p_a)\} - \{p + (p_g - p_a)\} = p(p_g - p_a) + p_a - p = P_g - P_a ,$$

cioè *l'irregolarità tridimensionale di V è uguale alla differenza tra il numero degl'integrali doppi ed il numero degl'integrali semplici di 1ª specie appartenenti alla varietà.*

Quando la F sia regolare con $p_g = p_a > 0$ e la C razionale ($p = 0$), si ottiene *un esempio di varietà ad irregolarità superficiale nulla e ad irregolarità tridimensionale* > 0.

Nel caso in cui $p_g = p_a = p = 1$ si ha invece *un esempio di varietà ad irregolarità superficiale* > 0 *e ad irregolarità tridimensionale nulla.*

Nel caso in cui $p_g = p_a = 0$, $p > 0$ si ha *un esempio di varietà col genere aritmetico maggiore del geometrico* ($P_g = 0$, $P_a = p$).

2) *Varietà* V *delle terne di punti di una curva* C. — Ebbi già occasione di assegnare in una mia Nota la costruzione del sistema canonico di V ed il valore del genere geometrico P_g (1). Se la curva ha il genere p

$$P_g = \binom{p}{3} \quad , \quad P_a = \binom{p}{3} - \binom{p}{2} + p \, ,$$

e anche in tal caso *l'irregolarità tridimensionale di* V *risulta uguale alla differenza tra il numero* $\binom{p}{2}$ *degl'integrali doppi e il numero* p *degl'integrali semplici di 1ª specie appartenenti alla varietà.*

Questo esempio e il precedente fanno presagire che lo stesso teorema valga per una varietà qualunque a tre dimensioni; ma la dimostrazione generale sarà molto difficile.

Osserverò infine che, quando $p = 3$, cioè quando V è una varietà di Picard (con un gruppo ∞^3) l'irregolarità tridimensionale è nulla ($P_g = P_a = 1$).

Chimica. — *Sopra una dimetil- difenil- esametilenimina* (2). Nota di G. Bargellini, presentata dal Socio S. Cannizzaro.

Nello scorso anno, Henle (3) riducendo l'etere metilico dell'acido cinnamico con amalgama di alluminio ottenne l'etere dell'acido idrocinnamico e contemporaneamente due eteri (forse stereoisomeri) dell'ac. β-γ-difeniladipico:

$$C_6H_5 - CH = CH - COOCH_3$$

$$\swarrow \qquad \searrow$$

$$C_6H_5 - CH_2 - CH_2 - COOCH_3 \qquad C_6H_5 - CH - CH_2 \,.\, COOCH_3$$

$$\qquad\qquad\qquad

Mi sembrò perciò interessante ricercare se questa diversa maniera di comportarsi del benzalacetone coll'amalgama di sodio e con quello di alluminio si mantenesse anche nella riduzione della sua ossima.

Lo studio della riduzione dell'ossima del benzalacetone era già stato intrapreso nel 1903 da Harries e De Osa (1), i quali nella riduzione con sodio e alcool avevano ottenuto il 1.fenil- 3.amino-butano, mentre nella riduzione con ac. acetico e polvere di zinco avevano ottenuto il 1.fenil- 3.amino- butene 2.

$$C_6H_5 - CH = CH - C(=NOH) - CH_3$$

$$C_6H_5 - CH_2 - CH_2 - CH(NH_2) - CH_3 \qquad C_6H_5 - CH = CH - CH(NH_2) - CH_3$$

Restava dunque da fare lo studio della riduzione della benzalacetonossima con amalgama di alluminio, studio che è soggetto della Nota presente.

Riducendo la benzalacetonossima in soluzione eterea con amalgama di alluminio si nota sviluppo di ammoniaca e si ottiene come prodotto della reazione un olio dal quale per distillazione frazionata ho potuto separare:

1) il 1.fenil-3.amino-butano di Harries e De Osa (bollente a 221°-222°),

2) una sostanza bollente a 235°-238°

3) e un'altra sostanza che bolle a temperatura molto più alta.

Quest'ultima si forma in discreta quantità, ma poichè per ora non ho potuto preparare di essa nessun derivato allo stato di purezza, mi sono occupato in modo speciale dello studio della sostanza bollente a 235°-238°.

L'analisi dei suoi derivati e la determinazione del peso molecolare del suo benzoil-derivato dànno numeri concordanti, per essa, con la formula

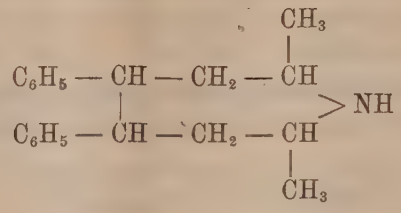
$$C_{20}H_{25}N.$$

Essa contiene cioè un solo atomo di azoto per due residui del complesso molecolare del benzalacetone e si comporta come una base monoacida. È molto probabile quindi che nella riduzione della benzalacetonossima con amalgama di alluminio, la molecola si sia raddoppiata come Harries e Eschenbach dimostrarono pel benzalacetone e che contemporaneamente siano stati ridotti i due gruppi ossimici. Deve essersi così formato come prodotto intermedio un diammino-difenil-ottano:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 - CH - CH_2 - CH(CH_3) - CH_2 - NH_2 \\ \quad\quad | \\ C_6H_5 - CH - CH_2 - CH(CH_3) - CH_2 - NH_2 \end{array}$$

(1) Harries e De Osa, B. 36, 2997.

che, perdendo NH_3 (1), si è trasformato nella sostanza $C_{20}H_{25}N$ alla quale dovrà probabilmente attribuirsi la formula di una *1-6-dimetil-3-4-difenil-esametilenimina*:



Secondo questo modo di vedere, essa sarebbe dunque il derivato dimetil-difenil-sostituito della esametilenimina di Wallach (2).

(7) Wallach A., 324, 293.

Parte sperimentale.

Ad una soluzione di 30 gr. di benzalacetonossima in 500 cc. di etere posta in un pallone munito di refrigerante a ricadere si aggiungono 60-70 gr. di amalgama di alluminio. La reazione già comincia per l'umidità dell'etere e procede regolarmente aggiungendo 2-3 cc. di acqua ogni tre o quattro ore. In queste condizioni non si ha notevole aumento di temperatura: nel caso si notasse un riscaldamento, è bene raffreddare il pallone tenendolo immerso nell'acqua fredda.

È da notarsi che durante la reazione *si sviluppa una considerevole quantità di ammoniaca.*

Dopo sei o sette giorni la reazione è finita: si getta tutta la poltiglia sopra un filtro e si lava con etere.

Siccome però il prodotto della riduzione rimane tenacemente aderente all'idrossido d'alluminio e non si riesce coll'etere a portarlo via completamente, è meglio far bollire la poltiglia con alcool che più facilmente le toglie il prodotto della reazione. L'olio che resta dopo aver distillato l'etere o l'alcool si secca con $CaCl_2$ fuso e si sottopone infine alla distillazione a pressione ridotta.

Ho raccolto insieme tutto il liquido che distilla fra 100° e 200° alla pressione di 80^{mm}. Poi il termometro sale rapidamente e a 270° circa (80^{mm}) distilla un liquido denso che ho raccolto separatamente.

Dalla prima porzione dopo molte distillazioni frazionate alla pressione ordinaria ho potuto separare notevoli quantità del 1.fenil-3.amino-butano di Harries e De Osa (che bolle a 221°-222°) e piccole quantità di una sostanza che bolle a 235°-238°. Quest'ultima non ho potuto ancora purificarla

(1) Nella riduzione si nota infatti, come ho detto prima, un vivace sviluppo di ammoniaca.

in maniera da avere un prodotto analizzabile, ma mi sono occupato per ora specialmente dello studio di alcuni suoi derivati, l'analisi dei quali conduce per essa alla formula $C_{20}H_{25}N$.

È un liquido scolorato mobile, di odore che ricorda quello della piperidina: si scioglie poco nell'acqua alla quale comunica forte reazione alcalina. Si scioglie facilmente nell'alcool, etere, benzolo ecc.

Riscaldata con cloroformio e soda in soluzione alcoolica, non dà affatto la reazione della carbilammina. Reagisce con sviluppo di calore col cloruro d'acetile, ma non ho ancora purificato il prodotto della reazione. Mi sono invece occupato dello studio del benzoilderivato e di altri suoi derivati che descrivo qui sotto.

Benzoilderivato ($C_{20}H_{24}N — CO . C_6H_5$). — Fu preparato aggiungendo un eccesso di cloruro di benzoile alla base sospesa in una soluzione di NaOH al 15 % e agitando. Dopo un giorno si estrae con etere, l'etere si lava prima con una soluzione di idrato sodico, poi con acido solforico diluito e infine si svapora. Resta un olio che dopo breve tempo si condensa in aghetti. È poco solubile nell'acqua calda dalla quale si deposita per raffreddamento in aghetti fini. Siccome è molto solubile nell'alcool, è meglio fare la soluzione alcoolica e a questa aggiungere acqua fino a incipiente precipitazione; così si deposita in aghetti bianchi fusibili a 101°-102°.

Gr. 0,3360 di sostanza dettero cc. 11,5 di N misurati a 23° e 759^{mm}.

Donde per cento:

	Trovato	Calcolato per $C_{27}H_{29}ON$
N	3,83	3,65

Di questo benzoilderivato fu determinato il peso molecolare col metodo crioscopico in soluzione benzenica e trovato corrispondente alla formula $C_{27}H_{29}ON$ (p. m. = 383):

Sostanza	Solvente	Abbassamento	P. M.
0,1655	20,22	0,12	347
0,3700	20,22	0,26	359
0,5604	20,22	0,38	372

Picrato ($C_{20}H_{25}N — C_6H_3N_3O_7$). — Aggiungendo una soluzione benzolica satura a freddo di acido picrico ad una soluzione della base pure in benzolo, si precipita una polvere gialla cristallina che fu fatta cristallizzare di nuovo nel benzolo caldo. Si deposita per raffreddamento cristallizzata in bellissimi aghetti gialli fusibili a 143°-144°. Anche nell'acqua bollente si scioglie e si deposita per raffreddamento in aghi gialli.

Gr. 0,2185 di sostanza dettero cc. 22,2 di N misurati a 26° e 755,5^{mm}.

Gr. 0,212 di sostanza dettero cc. 20,2 di N misurati a 15° e 765^{mm}.

Donde per cento:

	Trovato		Calcolato per $C_{26}H_{28}N_4O_7$
N	11,14	11,17	11,02

Ossalato. — Aggiungendo una soluzione alcoolica di ac. ossalico ad una soluzione alcoolica della base si ha un precipitato bianco fioccoso solubile in un eccesso della soluzione di acido ossalico.

Si scioglie molto nell'acqua, poco nell'alcool caldo da cui si deposita per raffreddamento in scagliette madreperlacee bianche. Dall'alcool diluito si deposita in aghetti finissimi e leggeri fusibili a 212°-213°.

Cloridrato ($C_{20}H_{25}N$ — HCl). — Si può preparare direttamente dalla base per trattamento con acido cloridrico conc. Si può avere anche prendendo la soluzione eterea del prodotto della riduzione e agitandola con acido cloridrico al 15 % circa in un imbuto a rubinetto. Dopo breve tempo nel piano di separazione fra etere e acido cloridrico si deposita un'abbondante quantita di cristallini bianchi. Si filtra, poi si separa la soluzione cloridrica dall'etere.. In tal modo nell'etere rimane sciolta l'ossima che poteva esser rimasta inalterata nella riduzione: nell'acido cloridrico resta disciolta la sostanza bollente a 270° (80 mm.), mentre il prodotto cristallino è in prevalenza costituito dal cloridrato della base $C_{20}H_{25}N$. Così, in maniera semplice, evitando la distillazione frazionata, si può ottenere questo cloridrato che si purifica poi facendolo cristallizzare più volte nell'acqua calda contenente un po' d'acido cloridrico. Si depositano per raffreddamento bellissimi aghetti bianchi fusibili a 154°-155°.

Sottoposto all'analisi dette i seguenti risultati:

I. Gr. 0,2312 di sostanza dettero gr. 0,6434 di CO_2 e gr. 0,1766 di H_2O.
II. Gr. 0,249 di sostanza dettero cc. 10,9 di N misurati a 24° e 757,5 mm.
III. Gr. 0,2148 di sostanza dettero gr. 0,097 di AgCl.
IV. Gr. 0,2930 di sostanza dettero gr. 0,1342 di AgCl.
V. Gr. 0,1518 di sostanza dettero gr. 0,0713 di AgCl.

Donde per cento:

	Trovato					Calcolato per $C_{20}H_{26}NCl$
	I	II	III	IV	V	
C	75,89	—	—	—	—	76,07
H	8,48	—	—	—	—	8,24
N	—	4,86	—	—	—	4,44
Cl	—	—	11,17	11,33	11,59	11,25

Cloroplatinato $[(C_{20}H_{25}N)^2\,2\,HCl, Pt\,Cl_4]$. — Alla soluzione concentrata acquosa del cloridrato precedentemente descritto si aggiunge una soluzione acquosa concentrata di cloruro di platino. Si precipita subito una sostanza giallo-chiara che non ha aspetto cristallino. Sciolta nell'acqua bollente si deposita in cristallini gialli chiari che visti al microscopio hanno apparenza di tavole rombiche. Si fonde a 185°-187°.

Gr. 0,1692 di sostanza dettero gr. 0,0335 di Pt.

Donde per cento:

	Trovato	Calcolato per $C_{40}H_{52}N_2Cl_6Pt$
Pt	19,80	20,12

Cloroaurato ($C_{20}H_{25}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$). — Si ottiene versando una soluzione acquosa concentrata di cloruro d'oro nella soluzione acquosa pure concentrata del cloridrato sopra descritto. Si deposita tosto una sostanza giallochiara cristallina. Disciolta in molta acqua bollente, cristallizza per raffreddramento in bellissimi aghi gialli splendenti fusibili a 162°-163°. Si scioglie facilmente nell'alcool anche a freddo.

Gr. 0,154 di sostanza dettero gr. 0,0484 di Au.

Donde per cento:

	Trovato	Calcolato per $C_{20}H_{26}NCl_4Au$
Au	31,43	31,84

Al dott. Adalberto Maviglia che mi ha aiutato nell'esecuzione della parte sperimentale io devo esprimere qui i miei ringraziamenti.

Chimica. — *Su alcuni sali complessi del perossido di titanio* (1). Nota di ARRIGO MAZZUCCHELLI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

In una Nota precedente è stata dimostrata la esistenza di ossalati complessi del perossido di titanio dalle formula generale (2)

$$(M_2C_2O_4 \cdot TiO_3)_2 C_2O_3$$

che possono, in via formale, considerarsi come derivati dall'addizione di due molecole di un ossalato metallico al residuo $(TiO_3)_2 C_2O_3$, analogo al composto $(TiO_2)_2 C_2O_3$ ottenuto dal Rosenheim (3) per azione dell'acido ossalico sull'acido clorotitanico; ravvicinamento questo con cui si intende solo di mostrare come l'aggruppamento contenuto nei composti in questione non manca di precedenti nella chimica del titanio, perchè l'assegnazione definitiva della formula di costituzione che meglio corrisponda al comportamento di questi composti deve essere riservata a ulteriori studî. Tuttavia le osservazioni raccolte fino ad oggi sono già sufficienti per permettere alcune considerazioni generali sui persali del titanio di cui ho così preparato alcuni nuovi rappresentanti.

I composti di cui si tratta nella precedente Nota non sono i primi del loro genere ottenuti. I primi persali del titanio sono stati preparati una ventina di anni fa dal compianto prof. Piccini, a cui tanto deve la chimica dei perossidi; essi sono i fluoperossititanati, del tipo generale $TiO_2Fl_2 \cdot M_2Fl_2$,

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto Chimico della R. Università di Roma.

(2) V. pag. 265.

(3) Z. anorg. Ch., *26*, 1901, 254.

che contengono un atomo di ossigeno attivo per ogni atomo di titanio, come i presenti ossalati, da cui però si distinguono pel numero di residui anionici uniti direttamente al titanio. Hanno tuttavia comune con essi il carattere di composti fortemente complessi, come sono complessi i sali normali da cui derivano. La complessità dei fluotitanati normali $TiFl_4 . M_2Fl_2$ è dimostrata dalla esistenza del fluotitanato di calcio e di bario, nonostante la insolubilità dei fluoruri semplici corrispondenti, e dalla non precipitabilità dell'idrato titanico, dai fluotitanati solubili, coll'ammoniaca a freddo, per non parlare della facilità con cui cristallizza inalterato il fluotitanato potassico. La complessità anche maggiore dei fluopertitanati è mostrata dalla possibilità di ottenere il sale ammonico per azione dell'H_2O_2 sul fluotitanato normale, dalla sua stabilità di fronte all'ammoniaca a freddo, quale mi è risultata da esperienze apposite, e dal fatto che per azione dell'ammoniaca a caldo si ha sì, un precipitato contenente tutto il titanio e anche una parte dell'O attivo, ma esso contiene sempre una certa quantità di fluoro ([1]), prova anche questa dell'esistenza di un aggruppamento che resiste all'azione demolitrice dell'ammoniaca. A questi argomenti altri se ne sono recentemente aggiunti di natura chimico-fisica, relativi al potenziale elettrolitico singolarmente basso che mostra l'ossigeno attivo nei fluopertitanati ([2]).

In quanto ai titanossalati, la loro complessità è mostrata, fra altro, dalla facilità con cui si possono ricristallizzare quasi inalterati dalle loro soluzioni, e soprattutto, dalla loro resistenza all'idrolisi per azione del calore, cui soggiacciono con tanta facilità gli altri sali di titanio, mentre d'altra parte che il grado di complessità non sia molto spinto lo mostra il fatto che vengono decomposti con tutta facilità non solo dagli alcali, come ebbe già ad osservare il Pèchard, ma anche da un eccesso di sale di bario o calcio ([3]). Invece i pertitanossalati alcalini, come ho accennato, non sono affatto precipitati dall'ammoniaca, segno questo di una complessità assai più spinta. Anche il solfato di titanio, che con ammoniaca precipita immediatamente, siano presenti o no solfati alcalini, non dà più che un precipitato insignificante dopo aggiunta di H_2O_2, e solo dopo distrutto questo cataliticamente per ebollizione, si forma, bruscamente, un precipitato giallo chiaro, come mi è risultato da esperienze apposite. L'introduzione dell'ossigeno attivo nella molecola dell'ossido di titanio favorisce dunque in generale la formazione di anioni complessi, e perciò non mi sembra accettabile la opinione di Melikoff e Pissarjewsky ([4]) i quali ritengono che nella preparazione del perossido di titanio secondo Classen il liquido inizialmente limpido contenga un pertitanato ammonico, che poi si decomporrebbe con precipitazione di $TiO_3 + aq$;

([1]) Piccini, Gazz. chim., *14*, 1884, 40.
([2]) Mazzucchelli e Barbero, Rend. Acc. Lincei, XV, 2° sem. 1906, 111.
([3]) Rosenheim, Zeit. anorg. Ch., *76*, 1901, 254.
([4]) Ber., *31*, 1898, 955.

è molto più facile invece che il TiO_3 vi sia contenuto dapprima come anione complesso, che viene poi lentamente demolito dall'alcali, e il TiO_3, che si libera così, finisca col precipitare appunto perchè, in quelle condizioni di diluizione, *non forma* un pertitanato ammonico. A questo proposito giova ricordare le considerazioni esposte anni sono dal Rosenheim [1] secondo cui in un composto del tipo B_a , M_b , S_c, ove B simboleggia un ossido di natura fortemente basica, S uno di natura fortemente acida, e M uno di carattere elettrochimico intermedio e variabile, a misura che M passa dalla funzione spiccatamente basica a quella spiccatamente acida, esso composto $B_a M_b S_c$ assume successivamente il carattere di un sale doppio di due basi (simbolo $\overset{+}{B}_a , \overset{+}{M}_b , \overset{-}{S}_c$) di un sale complesso (simbolo $\overset{+}{B}_a , (M_b S_c)^-$) di un sale doppio di due acidi (simbolo $\overset{+}{B}_a , \overset{-}{M}_b , \overset{-}{S}_c$). Aumento del carattere acido favorisce dunque, a un certo punto, la formazione di anioni complessi, e i perossidi appunto sono adattatissimi a fornircene un elegante esempio, perchè coll'introduzione dell'ossigeno attivo si sposta, ma non molto, dal lato elettronegativo il carattere più o meno anfotero dell'ossido normale, come si verifica precisamente nei perossidi di uranio, molibdeno, tunsteno, titanio, secondo questi miei primi studî, e come mi riservo di dimostrare più largamente in pubblicazioni ulteriori.

Or non è molto è stata pubblicata nella Zeitschrift f. anal. Chemie (vol. 46, pp. 277-291) una Memoria del dott. P. Faber, *Sulla natura del titanio esavalente*, che si riferisce allo stesso argomento trattato nella presente Nota, poichè il cosiddetto titanio esavalente non rappresenta poi altro che il perossido di titanio. Mi sia permesso farne qui una breve critica.

Dopo una introduzione storica sull'argomento, nella quale non sono ricordati i fluo pertitanati del Piccini (allo stesso modo come più tardi non sono ricordati i pertitanati di Melikoff e Pissarjewski) [2], l'A. esamina il comportamento delle soluzioni del perossido di fronte a varî reattivi, e ci trova una grande somiglianza con quello dell'acqua ossigenata. Trattandosi di due perossidi, non è cosa che debba eccessivamente sorprendere, e che il comportamento sia quasi identico anche dal lato quantitativo poteva prevedersi dal fatto che i due composti presentano un potenziale elettrolitico pressochè uguale [3]. Poi, dopo qualche esperienza sulla stabilità del perossido di titanio di fronte al calore e all'azione dell'acido solforico concentrato, l'A.

(1) Z. anorg. Ch., *20*, 1899, 317-322.

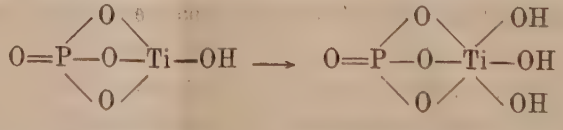
(2) A pag. 290 l'A. dice letteralmente: « non è finora conosciuto neppure un solo composto del titanio esavalente dove esso funzioni da acido ». Ma nei Ber. *31*, 1898, 679 e 955 sono invece descritti numerosi composti di simil genere, i quali dimostrano che ben a ragione il Piccini aveva dato il nome di acido pertitanico all'ossido del « titanio esavalente ».

(3) Mazzucchelli e Barbero, Rend. Acc. Lincei, XV, 2° sem., 1906, 38.

prepara due nuovi sali del perossido di titanio, un acetato cioè ed un fosfato. Per quanto si riferisce all'acetato (1), il Suo metodo di preparazione lascia un certo dubbio nell'animo di un lettore spassionato. Un precipitato giallo che si ottiene alcalizzando con ammoniaca una soluzione di solfato titanico addizionata di H_2O_2, poi di nuovo acidulando con ac. acetico, diluendo molto e portando infine all'ebollizione, potrebbe benissimo essere un miscuglio di perossido e acetato basico di biossido di titanio, tanto più che l'A. non ha saputo analizzarlo altro che qualitativamente. Senza contare che per un acetato di perossido di titanio, secondo le proprietà generali dei perossicomposti, quali risultano anche dal presente lavoro, noi ci aspetteremmo piuttosto una solubilità assai spinta; e ciò sia osservato in via accessoria, senza voler entrare nella questione pregiudiziale, se un perossicomposto del titanio, la cui esistenza in generale riposa, come abbiamo dimostrato, sulla formazione di anioni complessi, possa avere sufficiente stabilità nel caso dell'acido acetico, che alla formazione di anioni complessi non ha tendenza molto forte, come ne è prova calzante, nel caso attuale, la facilissima idrolizzabilità dell'acetato di titanio tetravalente.

Il secondo composto del perossido di titanio, cioè il fosfato, preparato da solfato di perossido e fosfato sodico in soluzione acetica, ha invece realmente il carattere di un composto definito, e i dati analitici dell'A. concordano bene colla formula $2\,TiO_3 . P_2O_5 , 3\,H_2O$. Solo è da deplorarsi che l'A. non abbia saputo trarre un miglior partito dall'analogia tra TiO_3 e acqua ossigenata, e non ne abbia determinato l'ossigeno attivo, il componente più importante, jodometricamente o al permanganato, invece che per semplice differenza. Comunque, la esistenza di questo fosfato concorda bene colle considerazioni esposte in questa e nelle mie precedenti Note; essa è evidentemente determinata dalla tendenza dell'acido fosforico a formare col TiO_3 anioni complessi, come lo mostra la solubilità di detto sale nei fosfati e nelle liscivie alcaline.

Non voglio poi entrare nelle considerazioni mediante le quali l'A. ritiene di avere stabilito l'esistenza del titanio esavalente, e gettato un chiaro raggio di luce sulla natura dei suoi composti; quel passaggio dall'ossido al perossido di titanio « mediante l'addizione dei due ossidrili dell'acqua ossigenata » :



è di un carattere talmente *grafochimico* (mi sia permessa questa riduzione umanistica della *Papierchemie* di un illustre chimico tedesco) da rendere superflua una confutazione più approfondita.

(1) Loc. cit., pp. 286-287.

Petrografia. — *Studio litologico-chimico delle rocce del Coloru* (Sardegna Sett.) [1]. Nota del dott. AURELIO SERRA, presentata dal Socio G. STRUEVER.

Chiamasi Coloru (serpe) un' interessante colata di lava che si è distesa a breve distanza dal fondo della gran valle di Campomela. Con andamento sensibilmente sinuoso si estende per un percorso di oltre 10 km., da Ploaghe verso Ovest, sino al Rio de Montes.

Sinora non si ha alcuna indicazione petrografica di queste rocce, solo un cenno della loro esistenza è dato dal La Marmora [2]. Dall'aspetto esterno si possono di esse distinguere due varietà. L'una esclusivamente ne forma la parte superiore, la struttura apparentemente ne è compatta, cristallina, finamente granulare. Il colore grigio, piuttosto oscuro. Presenta delle cavità rotondeggianti, di dimensioni assai variabili; queste, ora sono vuote, ora ripiene di piccoli aghetti di calcite ed aragonite, talvolta contengono nidi di minerale giallo verdastro in cristalli non ben definiti e che all'analisi chimica mi si rivelò per olivina.

L'altra varietà si presenta distintamente vacuolare; mostrasi, a rare alternanze con la prima, nella parte inferiore della colata ed ha color variabile dal grigio al rosso bruno per il vario grado di alterazione.

All'esame microscopico delle sezioni i minerali si presentano con struttura ipidiomorfa, mostrando, oltre numerosi cristalli idiomorfi, altri di carattere spiccatamente ollotriomorfo. Il *feldspato sodico calcico* è raro in grandi intercluri e predomina invece nella massa fondamentale dove generalmente presentasi sotto forma di numerosi microliti e di piccole liste. Il valore massimo dell'angolo d'estinzione nella zona perpendicolare a (010) è per i piccoli cristalli di 29° e per i grandi di 37°. Sembra quindi che i plagioclasi interclusi sieno più basici di quelli della massa fondamentale: questi sarebbero riferibili ad una labradorite piuttosto acida ($Ab_1 An_1$), mentre i primi rappresenterebbero un termine basico della labradorite ($Ab_3 An_4$).

La maggior parte dell'*augite* appartiene alla massa fondamentale; veri e propri interclusi di questa non si hanno, poichè il minerale è sempre decisamente ollotriomorfo. Rispetto al feldispato è piuttosto scarsa. Colore bruniccio che ricorda l'augite di molti diabasi, senza pleocroismo distinto. Nei grandi cristalli si ha estinzione con angoli da 39 a 42° con vivissimi colori d'interferenza, frequenti le inclusioni di magnetite.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Mineralogia della R. Università di Sassari.

(2) *Voyage en Sardaigne par Albert La Marmora. Description Géologique.* Tome I, Paris, 1857, pag. 648.

L'*olivina* mostrasi in cristalli abbastanza grandi paragonabili per quantità a quelli dell'augite. I cristalli non alterati sono incolori o appena lievemente verdognoli, però la maggior parte sono alterati, presentando colore verde lungo le fenditure e talvolta questa colorazione si estende a tutta la massa. Si tratta della solita alterazione in aggregati fibrosi che fanno passaggio al serpentino.

Si trovano assolutamente accessorie scarse lamine di *biotite*.

Fra i minerali metallici vi è tanto *ilmenite* che *magnetite*; la prima si presenta in listarelle allungate, la seconda in ottaedri e raramente in granuli.

Pochissima la quantità di sostanza vetrosa che fa da mesostasi.

La varietà vacuolare mostra intorbidamento e fibrosità della massa. L'augite, in molti casi, non è esattamente determinabile essendo rappresentata dai prodotti della sua alterazione, fra i quali principalmente, calcite, clorite ed ossidi di ferro. L'olivina, già come dissi alterata nella varietà predominante, in questa mostrasi ancor più decomposta.

Si può di conseguenza concludere avere la roccia prevalenza di feldispato e povertà d'interclusi, l'aspetto esterno è quindi afanitico, la struttura interna intersertale.

Eseguii della prima varietà l'analisi chimica completa. Un esemplare, scelto opportunamente fresco, venne per tale scopo ridotto in finissima polvere. Di questa ne disagregai circa 1 gr. con carbonato sodico ed indi nella massa fusa, seguii per le varie determinazioni i metodi esposti da Dittrich (1). Gli alcali, dopo aver compiuto la relativa disagregazione con acido fluoridrico secondo Berzelius (2), vennero determinati seguendo i processi del suddetto autore (3).

Espongo i risultati ottenuti:

SiO_2	50,29
Al_2O_3	18,81
Fe_2O_3	1,79
FeO	4,91
MnO	0,58
TiO_2	0,89
P_2O_5	0,51
CaO	8,49
MgO	3,42
K_2O	1,45
Na_2O	2,86
CO_2	3,12
S	0,19
Cl	0,03
H_2O a 100°	1,09
H_2O al color rosso	2,65
	101,08

(1) *Anleitung zur Gesteinsanalyse.* Leipzig 1905, pag. 6 e seg.

(2) *Fresenius,* Volume II, pag. 388.

(3) Loc. cit.

Non tenendo conto dell'acqua, dello zolfo e del cloro, i quali ultimi trovansi in quantità trascurabili, detraendo CO_2 e P_2O_5 con le rispettive quantità di Ca O (3,97 + 0,60) e calcolando per la silice una quantità 0,67 corrispondente a quella di TiO_2 rilevata dall'analisi, i valori indicati assumono la forma della colonna I, riferiti a 100 nella II:

	I	II
SiO_2	50,96	57,45
Al_2O_3	18,81	21,20
Fe_2O_3	1,79	2,01
FeO	4,91	5,53
MnO	0,58	0,65
CaO	3,92	4,41
MgO	3,42	3,86
K_2O	1,45	1,63
Na_2O	2.86	3,26
	88,70	100,00

Calcolansi dagli esposti valori i rapporti molecolari, colonna III, riferiti a 100 nella IV:

	III	IV
SiO_2	95,11	63,36
Al_2O_3	20,74	13,82
Fe_2O_3	1,26	0,84
FeO	7,69	5,12
MnO	0,91	0,61
CaO	7.87	5,24
MgO	9,56	6,37
K_2O	1,72	1,15
Na_2O	5,24	3,49
(1) Z =	150	100,00

Da questi valori deduconsi le quantità degli atomi metallici espressi nella colonna V e ridotti a 100 nella VI:

	V	VI
Si	95,11	50,93
Al	41,48	22,21
Fe	10,11	9,58
Mn	0,91	0,49
Ca	7,87	4,22
Mg	9,56	5,12
K	3,44	1,84
Na	10,48	5,61
M. A. Z. =	180	100,00
A. Z. =	467	

(1) Le notazioni Z, MAZ, AZ sono secondo la classificazione di Rosenbusch. Vedi H. Rosenbusch. *Ueber die chemischen Beziehungen der Eruptivgesteine.* Tschermak's Min. uw. Petr. Mittheil., 1890, XI, 171.

Questa roccia sarebbe quindi da classificare secondo Loevison Lessin (1) come un magma basaltico piuttosto acido e seguendo la notazione dello stesso autore si avrebbe:

$$\alpha = 1{,}92 \quad ; \quad \beta = 57$$

$$1{,}49\ RO\ .\ R_2O_3\ .\ 4{,}32\ Si\,O_2$$

$$R_2O : RO = 1 : 3\ ,\ 7\ .$$

La formula secondo la classificazione di Osann (2) è la seguente:

s 63,4 · a 4,1 c 7,2 · f 8,7 · n 7,5 .

I risultati ottenuti dimostrano come la composizione chimica risponda a quanto si poteva desumere dall'esame microscopico, che cioè la roccia del Coloru sia un *basalto feldspatico*.

È grande l'analogia di esso con altri basalti di Sardegna; ad esempio con quelli di Torralba e di Bonorva che il Bertolio (3) chiama basalti andesitici per la loro ricchezza di feldspato: l'analogia è aumentata dalla presenza nel basalto di Coloru degli stessi noduli di olivina riscontrati dal Bertolio in quello di Bonorva e dal D'Achiardi (4) nell'andesite augitico-olivinica di Torralba, roccia che ha anch'essa molta somiglianza con la nostra. Secondo recenti studi del Dannenberg (5) presso a poco simile sarebbe la composizione mineralogica e la struttura di tutti quelli che egli chiama *Decken-basalte* e che costituiscono molte delle caratteristiche piattaforme della Sardegna Centrale. Purtroppo mancano delle rocce citate, analisi chimiche da poter porre in confronto con la mia.

È mia intenzione d'intraprendere un'ordinata serie di studi litologico-chimici sui basalti sardi, che oltre al portare un contributo alle conoscenze petrografiche di siffatte rocce, potrà servire a confermare le deduzioni dei geologi intorno alle varie fasi di eruzioni basaltiche nella Sardegna.

(1) Loewinson-Lessing F. *Studien über die Eruptivgesteine.* Congrès géologique international, VII session. S. Peterbourg, 1899 (193-464).

(2) Osann A., *Versuch chemischen Classification der Eruptivgesteine.* Tschermk's Miner. und Petrog. Mittheil., XIX, XX, 1900-01.

(3) Bertolio S., *Contribuzione allo studio dei terreni vulcanici di Sardegna.* Boll. Com. Geol. Ital., 1896, n. 2.

(4) D'Achiardi G., *Le andesiti augitico-oliviniche di Torralba (Sardegna).* Boll Soc. Geol. Ital., XV, 1896.

(5) Dannenberg A., *Die Deckenbasalte Sardiniens.* Centralblatt für Min. ecc., 1902 (331-342).

Fisiologia vegetale. — *Sull'accumulo di sostanze radioattive nei vegetali.* Nota del Dr. Camillo Acqua, presentata dal Socio R. Pirotta.

In una Memoria dal titolo: *Sur la radio-activité induite et naturelle des plantes et sur son rôle probable dans la croissance des plantes* (1), i signori Tarchanoff e Moldenhauer espongono i risultati delle loro ricerche per le quali avrebbero potuto stabilire l'accumulo di sostanze radioattive nei vegetali. Gli autori sperimentarono su cereali (grano, orzo, avena, segale) e su qualche altra pianta, servendosi del metodo elettroscopico e fotografico. Essi constatarono che, mentre i semi intieri non danno che una debolissima radioattività, basta sbarazzare detti semi dall'involucro esterno e mettere a nudo le pellicole interne translucide perchè si possa prontamente provocare con queste la scarica di un elettroscopio o impressionare anche una lastra fotografica. Allorquando il seme germoglia, anche in acqua semplice, la sostanza radioattiva passa nelle radici e gradualmente diminuisce risalendo da esse verso gli organi superiori: fusti, foglie. Inoltre nelle radici vi sarebbe questa particolarità, che l'organo intero è radioattivo, mentre nelle foglie bisogna operare una dissezione e lasciare uscire il liquido interno perchè la radioattività si manifesti. Anche nelle pellicole interne di un fusto di cereale vi sarebbe accumulo di sostanze radioattive.

E gli autori concludono che il mondo vegetale è dunque fornito di forze radioattive dal granulo alla pianta completa. Tuttavia non bisogna credere che tale radioattività sia un fenomeno vitale, poichè gli organi anche uccisi, mantengono la suddetta proprietà. Si tratterebbe adunque di un accumulo di sostanze radioattive operato dal vegetale nel terreno in cui esso ha vissuto.

Scopo di questa mia breve Nota è l'esposizione dei risultati da me ottenuti in un lavoro di controllo sull'argomento. Mi sono servito per tale intento del metodo elettroscopico. L'istrumento adoperato è uguale al modello ideato dal Sella e descritto a pag. 12 del Manuale del dott. Blanc, *Radioattività*. Tralasciando di ripeterne la descrizione, aggiungerò che nell'apparecchio da me usato, a foglioline di alluminio, l'umidità dell'aria era assorbita tanto nella scatola superiore contenente l'asta metallica con le foglioline, quanto nella campanella inferiore, nella quale attraverso il tappo di zolfo l'asta medesima termina con il disco di dispersione, mediante l'impiego del carburo di calcio che era giornalmente rinnovato. L'apparecchio era poi mantenuto all'oscurità per rimuovere l'azione dei raggi ultra violetti. In queste condizioni, con una carica iniziale di circa 144 Volt, si aveva normalmente

(1) Bull. Internat. de l'Acad. des Sciences Mathem. et Nat. de Cracovie. — Classe des Sciences Math. et Nat.. n. 9, 1905.

una caduta di potenziale di circa 5 Volt l'ora, tanto con la carica + che con la —.

Per esaminare i risultati degli autori sopracitati s'incominciò dal prendere in esame i semi di grano ed orzo ottenuti da coltivazioni in terreni naturali. Distaccate le pellicole translucide (nelle quali si avrebbe un forte accumulo di sostanze radioattive tanto da provocare la rapida scarica dell'elettroscopio) furono fissate in un dischetto di carta con tracce di gomma e in modo che rivolgessero verso l'alto, ossia verso il disco di dispersione, la loro faccia interna. Complessivamente dette pellicole venivano ad occupare uno spazio di 4-5 cmq. Furono così eseguite numerose osservazioni con le pellicole, alternandole con altrettante di controllo, e adoperando tanto la carica positiva che la negativa. Ciascuna osservazione ebbe un *minimum* di un'ora di durata, ma in altre serie di osservazioni queste ebbero la durata fino a quattro ore circa. In tal caso si compivano tre osservazioni il giorno con il seguente ordine. In un primo giorno due osservazioni di controllo, la mattina e la sera, e una nel periodo di mezzo con le pellicole supposte radioattive; in un secondo giorno due osservazioni, la mattina e la sera, con pellicole e una di mezzo di controllo. Dopo una serie con elettricità di un dato segno seguiva altra serie con carica di segno opposto.

In tutti questi casi *nessuna maggiore velocità di diselettrizzazione fu potuta constatare.*

Per la segale e l'avena, stante la sottigliezza delle pellicole e la difficoltà di distaccarle, furono sottoposti all'osservazione dei semi interi, nella considerazione che l'assorbimento della radiazione da parte delle pellicole sottilissime non avrebbe potuto impedire il rivelarsi delle sostanze attive, qualora esse vi si trovassero effettivamente accumulate. Ma anche in questi casi non si ebbero che risultati negativi. Furono anche esaminate le pellicole esterne del fusto del grano con risultati del pari negativi.

Compiuta questa prima parte, che contradice le conclusioni del Tarchanoff e del Moldenhauer, si procedè ad alcune esperienze di colture artificiali in mezzi radioattivi.

Dei semi di grano, orzo, segale e avena furono fatti germogliare entro cristallizzatori contenenti circa un quarto di litro di soluzione. I semi erano sostenuti fino ad affiorare il liquido da batuffoli di cotone. In un primo lotto si adoperava acqua distillata, in un secondo e in un terzo soluzioni di Nitrato di Uranile e di Nitrato di Torio. I prodotti provenivano dalla Casa Merck. Il Nitrato di Uranile, stante le proprietà venefiche dei composti di Uranio, vuol essere adoperato in soluzioni molto diluite. Al 0.2 per mille il germogliamento ha luogo senza differenza con i lotti di controllo. Al 0,5 per mille l'azione dannosa del sale comincia a manifestarsi con un ritardo nel germogliamento e con minore sviluppo del sistema radicale. Il Nitrato di Torio può invece essere adoperato senza danno al 0.5 per mille.

Dopo due o tre giorni, da che i semi erano stati posti nei cristallizzatori, si aveva il loro pieno sviluppo con le radichette abbastanza sviluppate. Tolti allora dalla soluzione, venivano prosciugati tra fogli di carta bibula, rinnovati per due volte, e nei quali erano mantenuti per alcuni secondi sotto una moderata pressione in modo da provocare l'assorbimento del liquido rimasto aderente. Poi venivano posti nel piattello dell'elettroscopio, avendo cura che nelle singole osservazioni essi occupassero sempre presso a poco la stessa superficie. Parimenti nel piattello, ma in recipiente separato, si trovava, come già fu detto, del carburo di calcio, giornalmente rinnovato. Dipendendo la supposta radioattività, secondo le asserzioni degli autori succitati, non da fenomeni vitali ma da accumulo di sostanze attive, non si tenne alcun conto dell'azione esercitata sulle radici da parte del gas acetilene che si sviluppava.

I risultati furono i seguenti. Nessuna maggiore diselettrizzazione per i semi di grano, orzo, segala, avena fatti sviluppare in acqua distillata e in soluzione di Nitrato di Uranile al 0,2 per mille. In tutti questi casi, nelle numerose serie di osservazioni, si ebbe sempre una scarica media di 5 Volt l'ora, corrispondente alla normale. Il grano e l'orzo lasciati sviluppare nella soluzione di Nitrato di Uranile al 0,5 per mille dettero risultati analoghi. Nei semi invece germogliati in soluzioni di Nitrato di Torio al 0,5 per mille si ebbe un aumento di diselettrizzazione. In tutte le quattro specie di vegetali summenzionate la caduta di potenziale si mantenne sempre su i 20 Volt per ora, tanto con cariche dell'uno che dell'altro segno. Per ricercare se il fatto dipendesse dal liquido rimasto aderente alle giovani piantine, non ostante il prosciugamento con carta bibula, si sottoposero all'osservazione dei batuffoli di cotone immersi nella soluzione del sale di Torio, dopo averli leggermente spremuti e prosciugati con la carta bibula. Limitando l'operazione a pochi secondi ed esercitando moderata pressione, allo stesso modo già usato per i semi, non si toglie al cotone che una parte del liquido. Sottoposti detti batuffoli all'esame elettroscopico, essi provocarono una caduta di potenziale di circa 12 Volt l'ora. I risultati ottenuti possono riassumersi nel seguente quadro:

	Scarica in Volt per ora (Tanto con carica + che con —).
Controllo	5
Grano, orzo, segale, avena, germogliati in acqua distillata . . .	5
Grano, orzo, segala, avena, germogliati nella sol. di Nitrato di Uranile 0,2 ‰	5
Grano, orzo, germogliati nella sol. di Nitrato di Uranile al 0,5 ‰	5
Grano, orzo, segala, avena, germogliati nella sol. di Nitrato di Torio al 0,5 ‰	20
Batuffoli di cotone leggermente imbevuti della sol. di Nitrato di Torio	12

Dai suesposti risultati si può concludere che nessun accumulo di sostanze radioattive ha luogo nelle giovani radici dei semi sottoposti all'esame e coltivati in acqua distillata e in soluzione di Nitrato di Uranile, mentre un lieve accumulo sembra constatabile per i semi germoglianti nella soluzione di Nitrato di Torio. Tuttavia si è ben lontani dalle affermazioni dei signori Tarchanoff e Moldenhauer, i quali non solo descrissero la rapida scarica di un elettroscopio ottenuta in condizioni simili, ma affermarono la possibilità di eseguire delle prove fotografiche. Basterà osservare in proposito che con le giovani radici dei semi germogliati nella soluzione di Nitrato di Torio si ha una caduta di potenziale di 20 Volt per ora, mentre in condizioni normali di controllo la caduta è di 5 Volt. Si ha adunque una caduta maggiore di 15 Volt. Ricoprendo ora lo stesso piattello usato per le osservazioni dei semi con l'Ossido di Uranio, la caduta di 15 Volt si ottiene in 45 secondi. Il che significa che la lieve attività constatabile nei semi è di circa $^1/_{80}$ dell'attività dell'Ossido di Uranio. E quando si consideri che per ottenere con questo delle impressioni fotografiche occorre un'esposizione di parecchie ore, non si può non accogliere con molte riserve le asserzioni del Tarchanoff e del Moldenhauer. Questi hanno anche riprodotti nella loro Memoria i disegni delle prove ottenute, ma anche da quanto emerge da tali disegni non si può trarre nessuna decisiva conclusione.

Riassumendo adunque si può concludere che — fatta eccezione per i semi germogliati in soluzione di Nitrato di Torio al 0,5 $^{00}/_{00}$ nei quali un lieve accumulo di materia attiva sembra potersi dimostrare — nessuna attività è presentata dai semi dei cereali ottenuti in condizioni normali, fatti germogliare nell'acqua semplice, o in soluzione di Nitrato di Uranile. Le asserzioni adunque del Tarchanoff e Moldenhauer non trovano conferma.

Fisiologia vegetale. — *Sopra alcuni presami o chimasi vegetali* (1). Nota di DIANA BRUSCHI, presentata dal Socio R. PIROTTA.

La proprietà di coagulare il latte si sapeva appartenere a diverse piante fin dall'antichità. Così gli antichi Greci usavano i rami di fico per coagulare il latte, come anche oggi l'usano i nostri contadini della Calabria e della Sicilia, mentre nell'ovest dell'Inghilterra è antichissimo adoperare per quest'uso il *Galium verum*, ed è riconosciuta pure da molto tempo questa proprietà nei capolini di *Cynara scolymus*.

La conoscenza del numero delle piante che sono capaci di coagulare il latte per osservazioni e studi sempre più recenti è andata continuamente aumentando.

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Fisiologia del R. Istituto Botanico di Roma.

Così nel 1883 Sheridan Lea (1) estraeva con glicerina o con soluzione di sale marino un enzima coagulante dalla *Withania coagulans* (pianta selvaggia dell'Afghanistan); tale enzima ha proprietà simili al presame animale; mentre Baginski (2) trovò in quell'anno un enzima coagulante nel succo della *Carica papaya* e più tardi lo estrasse dai fichi secchi per mezzo dell'acqua distillata. Quest'ultimo enzima agirebbe sul latte alla temp. di 40° nello spazio di un'ora. Peters (3) nel 1894 estrae anch'esso dai fichi secchi quest'enzima coagulante che non ha alcuna azione sul latte a 15°, e che non sarebbe attivo se non a 45°; esso agirebbe in ambiente neutro. Green (4) riscontra poi degli enzimi coagulanti nella *Datura Stramonium*, nel *Pisum sativum*, nel *Lupinus hirsutus* e nel *Ricinus communis*; nelle due prime piante nei semi in riposo, e per le altre due nei semi in germinazione. Tre anni dopo estrae l'enzima coagulante del *Galium verum*, la cui azione era conosciuta dai contadini dell'ovest dell'Inghilterra, che ancor oggi l'usano per coagulare il latte nella preparazione dei formaggi. In ultimo Buscaglioni e Fermi (5) riscontrano quest'enzima in un numero molto grande di piante appartenenti a famiglie assai lontane fra loro, associato o no ad enzimi proteolitici.

L'enzima coagulante vegetale più conosciuto è quello del *Ficus Carica*: di esso fu stabilito da Chodat e Rouge (6) in un recentissimo lavoro il modo di agire sul latte crudo e sterilizzato e la diversa azione in funzione della temperatura, sia usando le parti vive della pianta, sia adoperando il loro estratto. Essi distinsero anche nell'enzima coagulante del Fico (sicochimasi) due sostanze: una agente meglio a temperatura bassa (20°) sul latte crudo ed esistente nelle parti vive della pianta, ed una agente meglio a temperatura elevata sul latte bollito e resistente a 75°.

Per le chimasi delle altre piante invece si conosce solo la loro esistenza.

Io mi sono quindi proposta di studiare un po' meglio il presame di *Ficus Carica, Ficus Pseudo-carica, Pircunia* (*Phytolacca*) *dioica* e *Ricinus communis*, al quale ultimo avevo già accennato altra volta (7).

(1) Sheridan Lea, *On a rennet ferment contained in the seed of Withania coagulans*, Chem. News., XLVIII, pag. 261 (1883).

(2) Ad. Baginski, *Ueber das Vorkommen und Verhalten einiger Fermente* (Zeitschr. f. physiol. Chem., VII, pag. 209 (1883)).

(3) Peters, *Untersuchungen über das Lab.* (Dissert. Rostock) 1894.

(4) R. Green, *On the germination of the Castor oil plant.* Proc. Roy. Soc. XLVII, pag. 391 (1890); *On vegetable ferments.* Annals of Botany, VII, pag. 112 (1893).

(5) Buscaglioni e Fermi, *Sull'azione coagulante di alcuni succhi vegetali.* Annuario del R. Ist. Bot. di Roma, pag. 187 (1897-98).

(6) Chodat e Rouge, *Sychochymase ou le labferment du Ficus Carica.* Centralblatt Bakt. etc., II, Abt. Bd. XVI, pag. 1 (1906).

(7) D. Bruschi, *Autolisi nell'endosperma di Ricino.* Rendiconti della R. Acc. dei Lincei (5) vol. XVI, I sem., pag. 785 (1907).

Per tale studio mi servii sempre dell'enzima estratto dalle varie parti di piante, mai della parte in toto.

Soxhlet (1) usava per l'estrazione di questi enzimi una soluzione di sal marino al 6 %, come pure l'usarono nel loro ultimo lavoro su citato Chodat e Rouge; ma io non credo opportuno questo metodo, nè quello di estrarre le parti con eguale volume di glicerina e di acqua, perchè tali sostanze sarebbero poi molto difficili ad allontanarsi dagli estratti e la loro presenza può modificare l'azione dell'enzima. Ho estratto quindi le parti semplicemente con acqua distillata a 35°, come pure del resto consigliava il Soxhlet stesso. Le prove di coagulazione furono *sempre* fatte con 10 cc. di latte crudo e 10 cc. dell'estratto in tubi da saggio immersi in bagni termoregolati. Per conservare sterili gli estratti aggiungevo cloroformio o soluzione satura di timolo. L'acidità riferita in cc. decinormale è quella di 10 cc. dell'estratto. S'intende quindi che nel miscuglio di prova essa era la metà di quella indicata.

Un estratto di semi interi in riposo di Ricino (*Ricinus communis* var. *sanguineus*) (82,25 g. di seme sbocciato + 260 cc. di acqua) con acidità 1,0 decinormale coagulava il latte

a 15°	in	23^h circa
» 30°	»	$1^h\,51'$
» 44°	»	26′
» 47°	»	25′
» 50°	»	29′
» 55°	»	$2^h\,12'$
» 66°	»	—

Con questi dati è costruita la curva annessa (fig. 1). Su le ascisse sono inscritte le temperature del bagno, sulle ordinate il tempo di coagulazione.

Le linee punteggiate quasi verticali indicano che l'azione sotto 30° e sopra 55° è infinitamente lenta. L'optimum è a 47°.

Invece un estratto di gr. 72,2 di endospermi in avanzata germinazione con 170 cc. di acqua ed un'acidità 4,0 cc. decinormale aveva l'optimo di temperatura (65°) prossimo al punto di distruzione dell'enzima medesimo (70°) e si mostrò a basse temperature meno attivo dell'enzima estratto dai semi in riposo.

L'*acidità* rilevante dell'estratto non bastava a coagulare il latte, perchè con l'estratto bollito per alcuni minuti il latte non coagulava. Neutralizzato l'estratto, non si ebbe parimenti coagulazione neppure a 65°.

(1) Soxhlet, *Darstellung halbstarrer Labflüssigkeiten*. Milchzeitung, n. 37-48 (1887).

Invece l'estratto preparato con gr. 47,8 delle piantine germinate da cui erano stati staccati gli endospermi dell'estratto precedente e 120 cc. di acqua a 35° presentando un'acidità di 2,0 cc. decinormale, dava risultati quasi simili a quelli dell'estratto dei semi in riposo, accennando solo ad indebolimento dell'enzima; così che mentre l'estratto dei semi in riposo coagulava il latte a 47° (optimum) in 25′, questo lo coagulava in 1^h 24′.

È da osservare che tutti questi estratti hanno un'acidità piuttosto elevata, e tale condizione è necessaria per l'azione dell'enzima, tanto che se ad un volume di estratto di semi in riposo si aggiunge un egual volume di

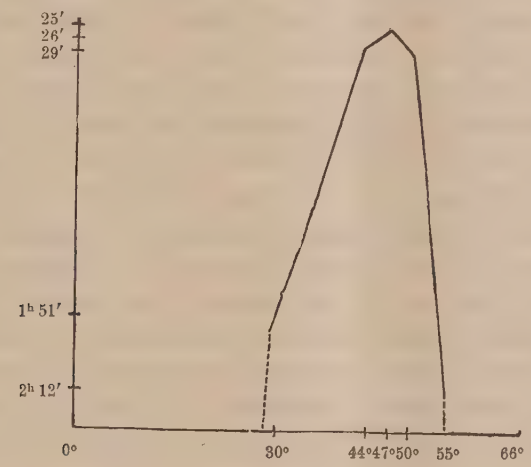


Fig. 1.

di NaOH decinormale, tale *alcalinità* basta a distruggere l'azione dell'enzima, e con egual volume di NaOH $^1/_{100}$ normale, la coagulazione non avviene a 47° se non dopo 4^h 23′.

Alla diminuita acidità oltre che all'azione dell'alcool è forse dovuta la perdita di attività dell'enzima precipitato con alcool e poi ridisciolta in acqua. Così 100 cc. dell'estratto di semi in riposo precipitato con circa 300 cc. di alcool a 95° gradi, raccolto su filtro e poi ridisciolto in 100 cc. di acqua non aveva più che un'acidità 0,4 decinormale e a 35° coagulava con eguale volume di latte solo in 3^h 5′. Aggiungendovi invece un acido la sua attività tornava ad aumentare; cosi a 35°:

5 cc.	liq. enz.	+	5 cc.	HCl	0,1	normale	+	10 cc.	latte	coagul. in 2^h 40′
5 cc.	»	+	5 cc.	»	0,2	»	+	10 cc.	»	» 1^h 25′
5 cc.	»	+	5 cc.	»	0,5	»	+	10 cc.	»	» 20′

Però nell'ultimo caso l'acidità bastava da sola a coagulare il latte a 35°.

La *diluizione* invece ha molto meno influenza della mancanza di acidità. Infatti

10 cc. Estratto	+ 10 cc. latte	+ 5 cc. acqua	coagulano	a 47°	in 25′
5 cc. »	+ 10 cc. »	+ 5 cc. »	»	»	» 31′
2,5 cc. »	+ 10 cc. »	+ 7,5 cc. »	»	»	» 2^h 31′
1,0 cc. »	+ 10 cc. »	+ 9.0 cc. »	»	»	» 3^h 8′
0,5 cc. »	+ 10 cc. »	+ 9,5 cc. »	»	»	» 4^h 29′
0,25 cc. »	+ 10 cc. »	+ 9,75 cc. »	»	»	» 19^h

È da notarsi che l'aspetto dei coaguli non è sempre eguale. A bassa temperatura o quando l'enzima è molto debole, si hanno coaguli prima polverulenti, indi fioccosi; a temperature vicine all'optimum i coaguli divengono compatti, voluminosi, separandosi poco dopo facilmente dal siero, e diminuiscono fortemente di volume, affondando nel siero, che resta perfettamente limpido; mentre quando l'enzima è potente, il coagulo si forma subito, è poco voluminoso, spugnoso, separantesi subito dal siero e galleggiante su questo. Le alte temperature prossime al punto di distruzione dell'enzima fanno ritornare il coagulo fioccoso e poi farinoso, non più separantesi dal siero, fino a che la coagulazione viene impedita affatto.

L'enzima estratto dagli endospermi germinati o no, o dalle piantine di Ricino, dà precipitato, bianco-giallastro nel caso degli endospermi e grigio-oscuro nel caso delle piantine germinate, con una soluzione al 10 % di peptone e coagula in 24-48^h l'albumina d'ovo, formando da prima membranelle nel liquido e poi coagulando in massa l'albumina.

La velocità di coagulazione del latte per opera di estratti ricavati da diverse parti del Fico (*Ficus carica*) in diverse epoche di vegetazione sono ripetute nella seguente tabella:

PRESAME DI FICO.

21 marzo	Sostanza presa	Acqua estrattiva	Acidità	Temper.	Tempo di coagul.
Gemme in riposo	gr. 23,6	cc. 110	1,4	44°	1^h 8′
Rami 1-2 anni (corteccia)	gr. 42	cc. 200	1,0	46°	18^h
				44	1^h
				55	27′
				65	20′
Rami di 1-2 anni (cilindro cent.)	gr. 50	cc. 238	1,0	44°	1^h
Rami 3-5 anni (corteccia)	gr. 42	cc. 200	0,8	16°	20^h
				44	1 8′

15 aprile					
Gemme non schiuse	gr. 24,1	cc. 100	2,0	17°	1h 45′
				45	35′
				67	12′
				71	13′
Rami di 1-2 anni (corteccia)	gr. 60,2	cc. 200	1,4	16°	23h
				67	6′
				71	5′
				88	1′
				90	50″ (1)
Infiorescenza di 1 cm. di lunghezza	gr. 29	cc. 50	1,4	71°	17′
4 maggio					
Foglie completamente sviluppate	gr. 99,1	cc. 220	1,0	19°	24h 8′
				45	15′
				90	4′
				98	—
				100	—
Rami di un anno	gr. 47,4	cc. 210	1,0	19°	6h 33′
				47	15′
				95	1′
Infiorescenze di 3 cm.	gr. 22,5	cc. 100	1,0	19°	17h 55′
				47	5 24′
				51	3 19′
				75	17′
				85	—
				100	—
3 giugno					
Foglie adulte	gr. 100	cc. 237	1,4	21°	5h 35′
				50	30′
				95	50″
Rami di 1 anno (corteccia)	gr. 39,0	cc. 93	1,6	21°	5h 36′
				90	50″
Infiorescenze quasi mature	gr. 211	cc. 250	3,0	21°	8h 4′
				90	50″
29 giugno					
Foglie adulte	gr. 145	cc. 250	1,4	26°	58′
				37	16′
				40	14′
				45	9′
				90	50″
				100	—
Rami dell'anno (corteccia)	gr. 33	cc. 144	0,6	26°	1h 47′
				60	9′
Infiorescenze mature	gr. 166	cc. 362	1,2	26°	3h 10′
				60	40′ (parz.)

(1) Effettivamente questa prova fu fatta in un bagno a 100°, ma qui è riportata la temp. interna del liquido che era stato posto a coagulare.

L'annessa curva rappresenta graficamente i risultati dell'ultima esperienza (29 giugno) fatta con l'estratto di foglie adulte (fig. 2).

L'enzima del *Ficus carica* non dà precipitato con la soluzione di peptone al 10 %, nè coagula l'albumina d'ovo.

Di questo enzima si può dire ch'esso si trova in tutte le parti della pianta eccetto che nel tessuto midollare, e che la sua attività aumenta col progredire della vegetazione. Infatti abbiamo visto che mentre nelle gemme foliari in riposo per coagulare 10 cc. di latte, 10 cc. di estratto a 45° impiegano $1^h 45'$ (21 marzo), le gemme in principio di germogliamento (15 aprile) impiegano 35', le foglie giovani (4 maggio) 15' e le foglie adulte (29 giugno) solo 9'.

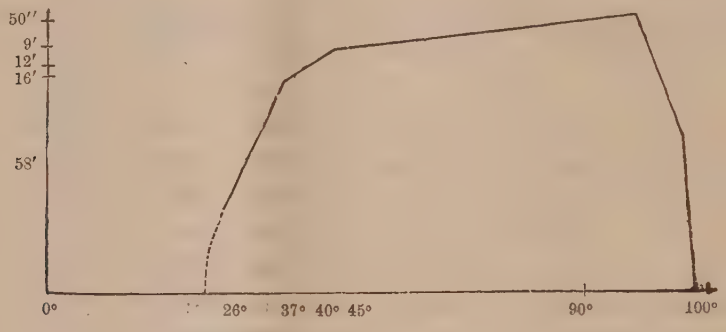


Fig. 2.

L'*acidità* in tutti gli estratti varia da 1,0 a 1,4 decinormale per 10 cc.; questo grado di acidità non è necessaria per l'enzima, poichè esso esplica la sua azione anche in *ambiente neutro*; anzi pare che tale ambiente favorisca la sua azione, mentre l'*alcalinità nuoce* ad esso. L'aggiunta agli estratti di egual volume di NaOH decinormale distrugge completamente l'enzima. Non è ad esso favorevole neppure un ambiente troppo acido, poichè l'aggiunta di un egual volume di HCl decinormale fa impiegare a 55° per la coagulazione del latte 40' invece di 30'; aumentando il titolo dell'acido, l'acidità agisce per suo conto sul latte ed il coagulo si ottiene immediatamente.

La *diluizione* modifica fortemente questo enzima; poichè un estratto che a 45° coagula un egual volume di latte in 9', diluito in 5 volumi di acqua non coagula più che in $2^h 35'$. È quindi necessario, nel comparare le esperienze tenere conto del grado di diluizione dell'estratto.

L'enzima è, contrariamente a quanto dicono Chodat e Rouge, abbastanza solubile in acqua distillata, specialmente a 35°-40°. Gli estratti possono conservarsi per alcuni giorni; però l'enzima va perdendo a poco a

poco la sua attività fino a sciuparsi del tutto. Esso si mantiene più a lungo se si lasciano in infusione le varie parti della pianta evidentemente perchè nuova quantità d'enzima passa a poco a poco in soluzione. Il suo optimum di temperatura è come abbiamo visto, verso i 90°-95°, molto prossimo alla sua temperatura di distruzione: 100°.

A temperature basse (15°) sebbene dopo lungo tempo (circa 18^h) fa risentire la sua azione coagulante che aumenta rapidamente a 45°; Peters invece dai fichi secchi estraeva un enzima che non diveniva attivo se non a 45° ed in ambiente neutro.

Nel medesimo periodo vegetativo del nostro fico comune si trova nel *Ficus Pseudo-carica* (pianta originaria dell'Abissinia e creduta da alcuni progenitrice del *Ficus carica*) un enzima coagulante che si comporta in modo molto simile a quello del fico nostrale.

Anch'esso ha un ottimo di temperatura (90°-95°) prossimo al punto di distruzione dell'enzima (100°); riguardo all'ambiente acido, alcalino e neutro si comporta perfettamente come quello del *Ficus carica* agendo bene in ambiente debolmente acido o neutro; in ambiente alcalino l'enzima si sciupa od anche completamente muore; la forte acidità diminuisce la sua attività, così che una quantità di enzima diluita con eguale volume di HCl decinormale alla temperatura di 55° non coagula più il latte, se non in 1^h 5′ invece di 30′ occorrenti all'enzima nell'estratto acquoso.

La sola differenza che può notarsi rispetto all'enzima del *Ficus carica* è che a temperature basse esso agisce molto più lentamente, tanto che, mentre l'estratto di gemme fogliari del 15 aprile del *Ficus carica* impiegava per coagulare il latte alla temperatura di 16°, 1^h 45′, un simile estratto di gemme fogliari dell'istesso giorno del *Ficus pseudo-carica* dava alla medesima temperatura un coagulo dopo 17^h 34′.

Tutti gli estratti di questa pianta hanno un grado di acidità alquanto più forte di quella del *Ficus carica*, poichè essa varia da 1,4 a 2 decinormale ed anch'essi non dànno precipitati con le soluzioni di peptone, nè coagulano l'albumina d'ovo.

Un enzima che si comporta diversamente da quelli studiati sin qui, sia per la distribuzione nelle varie parti della pianta durante la vegetazione, sia per la sua estrema delicatezza è quello che trovasi nella *Pircunia* (*Phytolacca*) *dioica*.

La seguente tabella ci dà la velocità di coagulazione del latte per opera di estratti ricavati da diverse parti della pianta in diverse epoche di vegetazione.

Presame di Pircunia.

	Sostanza presa	Acqua estrattiva	Acidità	Temper.	Tempo di coagul.
29 aprile					
Rami dell'anno precedente (in riposo)	gr. 85	cc. 150	1,0	16°	—
				21	—
				43	23 h 30′
				47	—
				55	—
14 maggio					
Rami senza polloni	gr. 94,5	cc. 211	0,6	24°	17h 55′
				44	17h 55′
Germogli con foglie bene sviluppate	gr. 132	cc. 250	2,6	24°	55′
				45	38′
				47	35′
				55	30′
				60	—
22 maggio.					
Germogli giovani	gr. 91,2	cc. 202,6	1,2	47°	44′ fioccoso
					4h 22′ compatto
				60	—
11 giugno					
Rami giovani	gr. 190	cc. 226	1,4	26°	5h 5′
				42	53′
				55	l'azione s'arresta
				60	—
Foglie adulte	gr. 81,5	cc. 194,3		24°	22h
				45	5h fioccoso incompleto
1 luglio					
Rami dell'anno precedente	gr. 77	cc. 100	0,8	26°	16h 48′
				45	l'azione è arrestata
				55	—
Rami giovani dell'anno	gr. 80	cc. 100	0,6	26°	2h 5′
				37	44h
				45	s'arresta
				55	—
Germogli con giovani foglie	gr. 77	cc. 100	1,0	26°	16h 12′
				37	34′ incompleto
				45	1h 8 fioccoso
				50	s'arresta
				55	—
Giovani infruttesc.	gr. 37,5	cc. 100	1,6	26°	1h 52′
				45	s'arresta
				60	—

La seguente curva rappresenta i risultati dell'esperienza del 14 maggio fatta con l'estratto di germogli in cui l'enzima esplica la sua maggiore attività (fig. 3).

I coaguli ottenuti con gli estratti delle varie parti di *Pircunia dioica* hanno un aspetto direi quasi tutto proprio e abbastanza dissimile da quelli ottenuti con i presami precedenti.

Un vero e proprio coagulo compatto non si ottiene che con gli estratti delle parti molto giovani (germogli, rami dell'anno) specialmente a temperature basse (26°); in questo caso esso è molto voluminoso al principio, poi si contrae e si separa perfettamente dal siero affondando in esso, il siero sempre limpido nel caso dei germogli si colora lievemente in rosa, nel caso dei rami rimane giallastro.

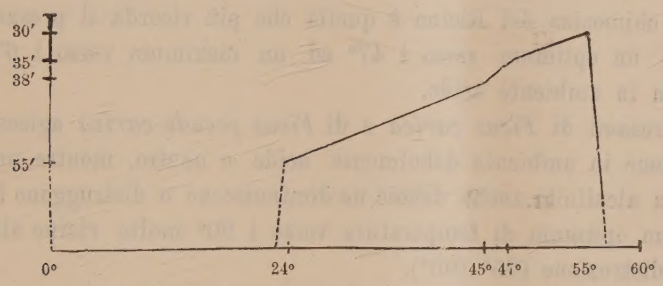


Fig. 3.

Con gli estratti di parti adulte (rami dell'anno precedente, foglie completamente sviluppate) i coaguli sono in generale fioccosi, incompleti ed alle volte addirittura polverulenti; si formano in un tempo piuttosto lungo, anzi con gli estratti dei rami dell'anno precedente, sia della pianta in riposo, sia durante la vegetazione, si formano circa dopo 17^h, sono incompleti e rappresentati da piccola quantità di precipitato polverulente, depositato al fondo del tubo o aderente alla parete ed il resto del liquido prende un'aspetto opalescente. Sembrerebbe quasi che qui sull'azione dell'enzima coagulante predominasse quella di un altro enzima proteolitico che sciogliesse le albumine del latte prima o meglio nel medesimo tempo che vengono precipitate dall'enzima coagulante. Gli estratti di *Pircunia* dànno con la soluzione di peptone al 10 % un precipitato biancastro e coagulano fortemente l'albumina d'ovo dando con questa un precipitato fioccoso al fondo del tubo ed un coagulo galleggiante alla superficie del liquido.

Il presame si trova in tutte le parti della *Phytolacca* ma esplica la sua attività solo nelle parti giovani, ed in ispecial modo in quelle in cui l'accrescimento è in maggiore attività; quando la pianta è in riposo la sua azione è quasi nulla. Tale enzima cambia durante il periodo vegetativo

la sua attività alle diverse temperature; e l'optimum di temperatura va continuamente abbassandosi da 55° (estratto dei germogli del 14 maggio) a 37° (estratto di germogli del 1° luglio). Alla chimasi di *Pircunia* nuoce fortemente l'ambiente troppo acido, come pure l'alcalinità; l'ambiente neutro gli è alquanto sfavorevole se reso tale con aggiunta di NaOH, mentre sembra essergli indifferente se ottenuto con aggiunta di $Mg\,CO_3$.

L'enzima poi si sciupa facilmente negli estratti da un giorno all'altro.

Da queste esperienze si possono trarre le seguenti conclusioni.

1. I presami delle piante studiate, eccetto quelli del *Ficus carica* e *pseudo-carica* ecc., i quali possono considerarsi come un unico enzima adattatosi insieme alla pianta alle diverse temperature in cui questa è stata costretta a vivere, si comportano molto differentemente fra loro.

2. La chimosina del Ricino è quella che più ricorda il presame animale avendo un optimum verso i 47° ed un maximum verso i 67°; non agisce se non in ambiente acido.

3. I presami di *Ficus carica* e di *Ficus pseudo-carica* agiscono perfettamente bene in ambiente debolmente acido o neutro, mentre una forte acidità o una alcalinità anche debole ne diminuiscono o distruggono l'azione. Essi hanno un optimum di temperatura verso i 90° molto vicino alla temperatura di distruzione (95°-100°).

L'enzima estratto dal *Ficus pseudo-carica*, è meno attivo a basse temperature di quello del *Ficus carica*, e ad alte temperature è un po' più rapido di quest'ultimo.

Questi enzimi aumentano di attività col procedere della vegetazione primaverile della pianta, tanto che la massima azione dell'enzima coincide col massimo accrescimento della pianta medesima.

4. La chimasi della *Pircunia dioica* differisce dai due precedenti, perchè non entra in attività se non nelle parti della pianta che sono in accrescimento, mentre nelle piante precedenti l'enzima trovasi attivo anche negli organi completamente sviluppati, e perchè il suo optimum di temperatura si abbassa col procedere della vegetazione della pianta da 55° a 37°. A temperatura ordinaria (26° circa) agisce più rapidamente di tutti gli altri enzimi.

5. Tutte queste chimasi precipitate con alcool e ridisciolte in acqua perdono molto della loro attività; ed anche gli estratti con acqua lasciati a sè stessi per alcuni giorni (sebbene in ambiente asettico) perdono a poco a poco la proprietà di coagulare il latte, quello della *Pircunia* in sole 48^h.

Le chimosine del Ricino e della *Pircunia* dànno piccola quantità di precipitato polverulento con soluzioni al 10 % di peptone e coagulano prontamente l'albumina d'ovo, sebbene in diverso modo.

6. Il differente portamento di questi enzimi indica molto probabilmente una differente costituzione chimica degli enzimi medesimi, e certo è in rapporto con l'ufficio loro e con le diverse materie su cui devono agire nelle differenti piante.

Quali siano le materie su cui agiscono questi enzimi e quale ufficio abbiano nell'economia della pianta tenterò di stabilire con ulteriori studii.

E. M.